ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

99. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

NEUNUNDNEUNZIGSTER BAND

Mit 296 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN
1936

Unveränderter Nachdruck 1969
Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH. · München 22 · Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 11. Februar 1936.

Seite

Frank Matossi und **Hans Krüger,** Das ultrarote Reflexionsspektrum von Silikaten. II. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Dezember 1935) 1

Hannes Alfvén, Über die Grenze der Ladungsempfindlichkeit beim Röhrenelektrometer. I. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1935) 24

J. M. Bačkovský und **V. Dolejšek,** Über die ultraweichen X-Absorptionskanten aus der Emulsion der photographischen Platten und aus den Sensibilisatoren. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Dezember 1935) 42

L. Gerö, Über $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$-(IV. Pos.) Kohleoxydbanden. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Januar 1936) 52

J. Brentano, Zur Methodik der quantitativen Messung der Streuung von Röntgenstrahlen an mikrokristallinen Schichten. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Januar 1936) 65

H. v. dem Borne, Diffuses Licht und Polarisation trüber Medien. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1936) 73

Walter Steubing und **Heinrich Kindler,** Über den Stark-Effekt am Neon. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Januar 1936) 103

P. Jordan, Zur Herleitung der Vertauschungsregeln in der Neutrinotheorie des Lichtes. (Eingegangen am 9. Januar 1936) 109

E. Olsson, Die sogenannten A-Banden des Schwefels. (Eingegangen am 13. Januar 1936) 114

F. Hund, Über den Zusammenhang zwischen der Symmetrie eines Kristallgitters und den Zuständen seiner Elektronen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1936) 119

H. Salow und **W. Steiner,** Die durch Wechselwirkungskräfte bedingten Absorptionsspektra des Sauerstoffes. 1. Die Absorptionsbanden des $(O_2$–$O_2)$-Moleküls. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1935) . . 137

Witold Jacyna, Über Grenzverdünnungszustände. (Eingegangen am 13. Januar 1936) 159

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 25. Februar 1936.

Seite

R. Döpel, Über die zeitliche Abklingung von Atomkernprozessen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1935) 161

Hans O. Jancke, Untersuchungen über Grenzkontinua und Linienintensitäten im Heliumspektrum (Mitteilung aus der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H. Osramkonzern Berlin.) Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Dezember 1935) 169

P. Gänswein und **R. Mecke,** Absorptionsuntersuchungen an Kohlenwasserstoffen im nahen Ultraroten. II. Gasförmige Paraffine, Olefine und Acetylene. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1936) 189

Otto Vierling und **R. Mecke,** Absorptionsuntersuchungen an Kohlenwasserstoffen im nahen Ultraroten. III. Halogenderivate des Methans, Äthans und Äthylens. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1936) 204

R. Mecke, Absorptionsuntersuchungen an Kohlenwasserstoffen im nahen Ultraroten. IV. Berechnung von anharmonischen Valenzschwingungen mehratomiger Moleküle. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Januar 1936) 217

S. Mrozowski, Über den Isotopenverschiebungseffekt im Bandenspektrum des Quecksilberdeutrids. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Januar 1936) 236

W. Holtz und **J. Kömmnik,** Untersuchungen über die Abhängigkeit der Brennspannung einer Glimmentladung von der Länge ihrer positiven Säule. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Januar 1936) 252

N. Kalabuchow und **I. Kurschew,** Über die Spektralverteilung des Depolarisationsstromes in röntgenisierten K Cl-Kristallen. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1935) 254

L. Tarschisch, Quantenstatistische Theorie des Schmelzens. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Dezember 1935) 259

R. Schmid, Zur Deutung der Elektronenstoßversuche an CO und Konsequenzen bezüglich der Bindungsenergiewerte C—C und H—C auf Grund der Annahme: $D(CO) = 6{,}9$ Volt. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königlich Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Januar 1936) . . 274

R. Schmid und **L. Gerö,** Prädissoziation am $A^1\Pi$-Zustand des CO, Dissoziationsenergie des Kohlenoxyds bei 6,9 Volt? (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der königlich Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. Januar 1936) 281

H. Schüler und **Th. Schmidt,** Das magnetische Moment von $^8_3$Li. (Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium, Institut für Sonnenphysik, Potsdam.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Januar 1936) 285

Seite

G. S. Gordadse, Über das Dreizentrenproblem. II. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1936) 287

A. Steinhäuser, Berichtigung zu der Arbeit: „Die Polarisation der Resonanzstrahlung des Calciums und ihre Beeinflussung durch schwache Magnetfelder". (Eingegangen am 18. Januar 1936) 300

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 7. März 1936.

Bertold Eichstädt, Beugung des Lichtes an dünnen Drähten. Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Januar 1936) 301

Gösta W. Funke, Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens im photographischen Ultrarot. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1936) 341

R. Hilgert und **W. Bothe,** Zur Struktur der kosmischen Ultrastrahlung. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Januar 1936) 353

E. Hiedemann und **E. Schreuer,** Zur Theorie der Lichtbeugung an fortschreitenden Ultraschallwellen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1936) 363

Ludwig Jánossy, Eine neue Zählrohr- und Koinzidenztheorie. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Januar 1936) 369

Rolf Hosemann, Die Radioaktivität des Samariums. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1936) 405

F. Krüger und **Charlotte Zickermann,** Bestimmung der Minimalspannung für Ozonbildung durch Elektronenstoß. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1936) 428

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 18. März 1936.

Heinz Nie, Versuche zur Bestimmung von Natur und Reichweite der bei den Hoffmannschen Stößen wirksamen Strahlenpartikel (Stoßstrahlung). Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1936) 453

V. Kunzl, Über die *K*-Serie von Al, Mg und Na. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1936) 481

Barbara Jaeckel und **Hans Kopfermann,** Zur Hyperfeinstruktur der Platinisotope. Erste Mitteilung. Die Isotope des Platins und die Lage ihrer Schwerpunkte. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1936) 492

Seite

A. Sokolow und **N. Machalowa,** Über die Energieniveaus des Elektrons in einem eindimensionalen Kristallmodell mit Lockerstellen. (Mit Anwendung auf die Theorie des elektrischen Durchschlags.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1936) 503

Theodor Rummel, Über Wachstum und Aufbau elektrolytisch erzeugter Aluminiumoxydschichten. (Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Instituts, Technische Hochschule München.) Mit 35 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Januar 1936) 518

S. P. Prasad und **M. N. Verma,** Über die Dielektrizitätskonstante eines Elektronen enthaltenden Raumes. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. November 1935) 552

R. Schmid, Über die Dissoziationsprodukte des CN-Moleküls auf Grund der vorgeschlagenen Dissoziationsenergie $CO = 6{,}9$ Volt. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königlich Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1936) 562

O. Veletzkaia, Die Anwendung der Arkadiewschen Methode der Eliminierung der Hautwirkung zur Untersuchung der dynamischen Magnetisierungskurven. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1936) 569

V. Bargmann, Zur Theorie des Wasserstoffatoms. Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von V. Fock. (Eingegangen am 1. Februar 1936) . . . 576

J. Ghosh, Die Fundamentalgleichung der allgemeinen Relativitätstheorie. (Eingegangen am 29. November 1935) 583

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 2. April 1936.

Gerd Gerloff, Über die Änderung der Magnetisierung von Nickel und Permalloy sowie von Nickel-Einkristallen bei hohen Feldern. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1936) 585

B. Grundström, Über die Bandenspektren der Erdalkalihydride. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1936) 595

Gottfried Rosenthal, Über einen Photoeffekt an dünnen Schichten von Aluminium- und Tantaloxyd. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1936) 607

Arne Eld Sandström, Eine Bemerkung über die Abschirmungsdublette der Röntgenspektren. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Februar 1936) 622

R. Schmid, Zur Deutung der Stoßpotentiale von C^{+}- und C^{++}-Ionen im CO_2-Gas auf Grund der Annahme $D\,(CO) = 6{,}9$ Volt. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königlich Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Februar 1936) 626

Seite

F. Seidl, Kristallphotoeffekt an verfärbtem Seignettesalz. Nach Versuchen in Gemeinschaft mit P. Petritsch. (Eingegangen am 13. Februar 1936) . . 633

E. Flegler und **H. Raether,** Der elektrische Durchschlag in Gasen nach Untersuchungen mit der Nebelkammer. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1936) 635

Manfred Bukofzer, Präzisionsmessungen an primitiven Musikinstrumenten. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Februar 1936) 643

H. R. Schulz, Problematisches zur Frage nach der Bedeutung der inneren Reibung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1936) . . . 666

Johannes Zirkler, Weiteres zur anomalen Verteilung des Th C'' zwischen ein- und dreiwertigem Tl-Ion. (Eingegangen am 17. Februar 1936) 669

V. Kondratjew und **E. Oisson,** Die induzierte Prädissoziation im Absorptionsspektrum des Schwefels. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1936) 671

Th. Neugebauer, Theorie der Refraktionsverminderung von Elektrolytlösungen. (Eingegangen am 12. Februar 1936) 677

Georg Ungar, Die statistische Verteilung von absorbierten Lichtquanten über die Körner einer photographischen Schicht. (Eingegangen am 16. Februar 1936) 688

F. Seidl, Normaler Leitungsstrom und Rückstandserscheinungen von festem, durch γ-Strahlung beeinflußtem Paraffin. Nach Versuchen in Gemeinschaft mit R. Bsteh. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Februar 1936) 695

Leopold Prásnik, Bestimmung des Temperaturmaximums in der Umgebung einer Querschnittseinschnürung eines in einem inerten Gas geglühten Drahtes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Februar 1936) 710

Hannes Alfvén, Über die Grenze der Ladungsempfindlichkeit beim Röhrenelektrometer. II. (Eingegangen am 27. Februar 1936) 714

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 14. April 1936.

H. Schüler und **Th. Schmidt,** Das elektrische Quadrupolmoment des $^{209}_{83}$Bi-Kerns. (Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium — Institut für Sonnenphysik, Potsdam.) Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1936) 717

Paul Gombás, Zur Theorie der metallischen Bindung. I. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Februar 1936) 729

F. Krüger und **W. Kallenbach,** Lichtelektrische Empfindlichkeit von Palladium-Silberlegierungen, die mit Wasserstoff gesättigt sind. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Februar 1936) 743

Seite

Theodor Sexl, Zur Theorie der Streuung und Absorption von Teilchen durch Kerne. I. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Februar 1936) . . . 751

Heinz Nie, Über Koinzidenzen von Ultrastrahlungs-Stößen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1936) 776

Heinz Nie, Über die Entstehung der Ultrastrahlungs-Stöße. (Eingegangen am 28. Februar 1936) 787

W. Finkelnburg, Über die Gültigkeit des Franck-Condon-Prinzips zur Ermittlung der Intensitätsverteilung in Molekülspektren. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.) (Eingegangen am 7. März 1936) 798

Autorenregister 801

Das ultrarote Reflexionsspektrum von Silikaten. II*).

Von **Frank Matossi** und **Hans Krüger** in Breslau.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Dezember 1935.)

1. Einleitung und Problemstellung. 2. Versuchsanordnung und Meßmethodik. 3. Versuchsergebnisse. 4. Allgemeine Diskussion. 5. Diskussion der einzelnen Spektren. 6. Phenacit und Lithiumwolframat. 7. Zusammenfassung.

1. Einleitung und Problemstellung.

Das ultrarote Reflexionsspektrum von 19 Silikaten ist vor kurzem von Schaefer, Matossi und Wirtz[1]) untersucht worden. Zur Diskussion und Deutung der dabei gefundenen Reflexionsmaxima wurden die Kristallstrukturbestimmungen herangezogen, wie sie die Röntgenanalyse[2]) der Silikate ergeben hat, deren wesentliches Ergebnis die Feststellung ist, daß das Gitter aller Silikate aus isolierten oder in mannigfacher Weise gekoppelten SiO_4-Tetraedern aufgebaut ist. So gelang es in der zitierten Arbeit, den größten Teil aller beobachteten Reflexionsmaxima als innere Schwingungen der allen untersuchten Substanzen gemeinsamen SiO_4-Gruppe zu deuten. Es konnte dabei die Annahme widerspruchsfrei durchgeführt werden, daß zwei überall auftretende Reflexionsbanden, deren eine zwischen 8 und 12 μ, deren andere zwischen 17 und 20 μ lag, den beiden aktiven inneren Eigenschwingungen des SiO_4-Tetraeders zuzuschreiben seien. Bei der kurzwelligen aktiven Eigenschwingung ließ sich allgemein eine Verschiebung nach kürzeren Wellen mit steigender Verkoppelung der SiO_4-Tetraeder feststellen.

Eine speziell bei Silikaten mit ringförmig verknüpften SiO_4-Tetraedern auftretende Reflexionsbande bei rund 12,5 μ wurde bei dieser Diskussion der aktivierten inaktiven Pulsation des regulären Tetraeders zugeordnet. Die Lage der zweiten inaktiven Schwingung, einer Doppelschwingung, konnte aus der Dennison-Schaeferschen Formel unter Annahme der vorher genannten Werte für die beiden aktiven und die eine inaktive Schwingung zu 22,5 μ errechnet werden. Eine bei vielen Substanzen noch außerdem auftretende „Mittelbande" zwischen 14 und 18 μ wurde anderen Baugruppen, im wesentlichen AlO_6-Oktaedern, zugeschrieben.

---

*) Dissertation der philosophischen Fakultät, Breslau.

[1]) Cl. Schaefer, F. Matossi u. K. Wirtz, ZS. f. Phys. **89**, 210, 1934; im folgenden mit I bezeichnet. Vgl. a. K. Wirtz, Phys. ZS. **35**, 649, 1934. — [2]) E. Schiebold, Kristallstruktur der Silikate 1. und 2. Teil; Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 11 und 12; im folgenden als Schiebold I und II zitiert.

Die große Kompliziertheit der Silikatspektren, deren Deutung in mancher Beziehung hypothetischen Charakter hat, erforderte es, das Untersuchungsmaterial zu erweitern und damit die bei der Deutung der Spektren verwendeten Methoden zu prüfen.

In der vorliegenden Arbeit wurden deshalb 26 andere Silikate auf ihr ultrarotes Reflexionsspektrum hin untersucht, und zwar zunächst wieder in dem Wellenlängenbereich von 8 bis 20 μ. Da es aber eine Reihe von Silikaten gibt, die, wie z. B. Heulandit, bis 20 μ noch keine Andeutung des Reflexionsmaximums zeigten, das bei den andern Silikaten zwischen 17 und 20 μ auftrat, erwies es sich als notwendig, die Messungen auch über 20 μ mit Hilfe eines Kaliumbromidprismas auszudehnen. Auch im Hinblick auf die im Raman-Spektrum gefundenen Eigenschwingungen oberhalb 20 μ war diese Erweiterung wünschenswert.

2. Versuchsanordnung und Meßmethodik.

Die spektroskopische Anordnung zur Aufnahme der Reflexionsspektren war im Prinzip die gleiche wie in I. Ein Hohlspiegel konzentrierte die aus einem Leissschen Spektrometer mit gekreuztem Strahlengang[1]) austretende Strahlung bei Wellenlängen bis zu 11,5 μ auf eine Mollsche lineare Thermosäule, bei längeren Wellenlängen auf ein Hettnersches Radiometer. Die Thermosäule war mit einem Zernike-Galvanometer Typ Zb verbunden. Im Gegensatz zu I wurden die Ausschläge mit einer Leissschen Registriervorrichtung[2]) photographisch aufgezeichnet, wobei die Registriergeschwindigkeit so eingestellt wurde, daß das Prisma in 7 Minuten um 1° gedreht wurde; zur gleichen Zeit liefen 8 cm Papier am Schlitz der Registriertrommel vorbei. Da mit der Leissschen Apparatur nur ein kontinuierliches Durchlaufen des Spektrums möglich ist, waren folgende Punkte zu beachten: Um die durch die optische Anordnung gegebene Auflösung des Spektrums nicht durch zu schnelle Registrierung zu verschlechtern, ist es notwendig, daß die Schwingungsdauer des Meßinstrumentes höchstens gleich der halben Zeit ist, die zum Durchlaufen der Spaltbreite gebraucht wird; das entspricht der Messung von einem Punkt pro Spaltbreite. Eine noch geringere Schwingungsdauer ist von Vorteil. Ferner ist es wünschenswert, daß das Meßinstrument aperiodisch schwingt; denn dann ist es möglich, die kontinuierliche Registrierung der reflektierten Energie ohne zu große Störung durch Ziehen des Klappschirmes zu unterbrechen, d. h. den Nullpunkt zu markieren. Um auf die Nullpunktsverschiebung aus nur zwei Unterbrechungen der Energie-

[1]) C. Leiss, ZS. f. Phys. **39**, 465, 1926 und **72**, 822, 1931. — [2]) C. Leiss, Phys. ZS. **34**, 172, 1933.

kurve schließen zu können, muß man für einen linearen Gang des Nullpunktes sorgen. Allen diesen Forderungen wurde das Zernike-Galvanometer gerecht: Seine Schwingungsdauer betrug 3 sec, während zum Durchlaufen der Spaltbreite bei 9 bis 10 μ rund 20 sec nötig waren; es konnte bei kritischer Dämpfung benutzt werden, und die Nullpunktswanderung verlief linear, wie Kontrollversuche zeigten.

Zur Messung des Reflexionsvermögens einer Substanz wurde zunächst die Energiekurve für die vom Vergleichsspiegel (V 3 M-Stahl) reflektierte Strahlung aufgenommen. Dann wurde die Energiekurve für die am Silikat reflektierte Strahlung registriert. Der Silikatspiegel war wie in I meist aus mehreren Stücken mosaikartig zusammengesetzt (Durchmesser etwa 5 cm). Bei diesen Versuchen wird also das Reflexionsvermögen relativ zu Stahl gemessen.

Die Ergebnisse waren stets innerhalb der Grenzen der Ablesefehler reproduzierbar. Der Vergleich der Registrierungen mit früheren visuellen Messungen (Spektrum von Beryll und Adular) zeigte gute Übereinstimmung. Selten auftretende Störungen elektromagnetischer Art waren leicht erkennbar, und daher konnten solche gestörten Aufnahmen sofort ausgeschieden werden.

Fig. 1 zeigt eine Registrieraufnahme von 8 bis 11,3 μ. Die obere Kurve gibt den Energieverlauf der am Stahlspiegel reflektierten Strahlung wieder, die untere den der am Silikatspiegel (Skapolith) reflektierten Strahlung. Bei 1 und 2 liegen die Nullpunkte der Stahlkurve, bei 3 und 4 die der Silikatkurve. Ganz unten sind die zu den beiden Kurven gehörenden Wellenlängenmarkierungen zu erkennen.

Leider konnte mit Thermosäule und Galvanometer nur bis zu 11,5 μ gemessen werden, da die Ausschläge bei größeren Wellenlängen zu klein wurden; es erwies sich deshalb als notwendig, dort zu einem anderen Strahlungsempfänger überzugehen[1]). Am geeignetsten erschien das Hettnersche Radiometer. Da dieses im allgemeinen trotz guter Schutzmaßnahmen gegen Luftströmungen sowie andere Störungen thermischer und mechanischer Art keinen geradlinigen Gang des Nullpunktes zeigte, wurde der Nullpunkt jetzt ständig mit eingezeichnet, indem jedesmal, wenn das

[1]) Solange die Ausschläge zwar gering, aber doch merkbar waren, konnten sie durch ein photoelektrisches Relais nach Bergmann-Matossi (Phys. ZS. **32**, 688 und 690, 1931; ZS. f. Phys. **76**, 24, 1932) erheblich verstärkt werden, wodurch die Registrierkurven bequemer ausgewertet werden konnten. Oberhalb 11,5 μ war aber offenbar die Grenze der Leistungsfähigkeit der verwendeten Kombination von Thermosäule und Galvanometer erreicht, so daß eine weitere Verstärkung zwecklos wurde.

schwingende System des Radiometers am Umkehrpunkt angelangt war, der Klappschirm nach dem Takt eines Metronoms betätigt wurde. Diese Methode bezeichnen wir kurz als „Schwingmethode". Die Schwingmethode, die sich ja sehr dem Verfahren bei visueller Messung nähert, ergab gute Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen. Aus der Schwingungsdauer des Radiometers (7 bis 8 sec) und der Umlaufgeschwindigkeit der Spektrometertrommel ergibt sich, daß in der Zeit, die zum Durchlaufen der spektralen Spaltbreite nötig ist, 1 bis 4 Punkte, je nach Spektralbereich, aufgenommen werden. Zur Auswertung der Aufnahmen mit der Schwingmethode wurde die Einhüllende der Einzelausschläge gezeichnet.

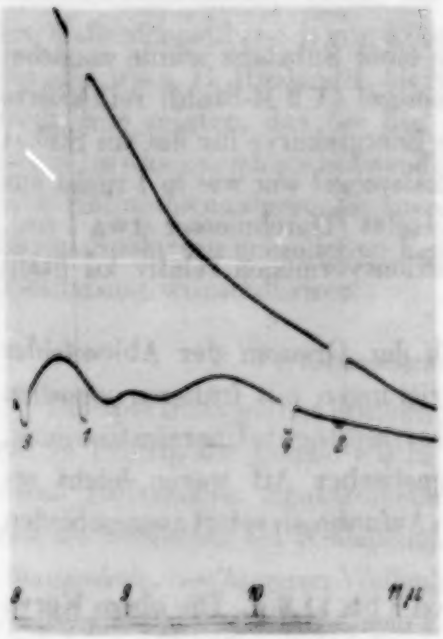


Fig. 1. Registrierkurve für Skapolith (obere Kurve: Stahlspiegel; untere Kurve: Skapolith).

Fig. 2 zeigt eine Aufnahme des Spektrums von Datolith von 15,3 bis 18,8 μ nach der Schwingmethode.

Ein meßbarer Einfluß falscher Strahlung wurde im allgemeinen nicht festgestellt, erst bei 20 μ machte sie etwa 10% des Reflexionsvermögens aus. Im Gebiet des KBr-Prismas (20 bis 26 μ), wo die Messung der falschen Strahlung wegen der kleinen Ausschläge schwierig ist, besteht die Möglichkeit, daß der Einfluß der falschen Strahlung trotz Anwendung eines NaCl-Klappschirms (für $\lambda > 22$ μ) etwas höher ist.

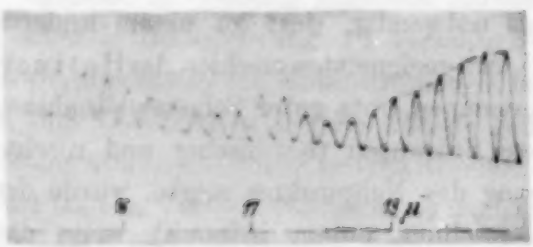


Fig. 2. Registrierkurve für Datolith nach der Schwingmethode.

Die Angabe der Wellenlänge eines Maximums ist beim NaCl- und KCl-Prisma bis auf ± 0,15 μ genau. Die relative Lage der Maxima innerhalb des Spektralgebietes eines Prismas kann bis auf ± 0,05 μ angegeben werden. Beim KBr-Prisma ist die absolute Lage eines Maximums in einzelnen Fällen nur bis auf ± 0,4 μ bestimmt, da die Spaltbreiten hier verhältnismäßig groß sind.

Tabelle 1. Untersuchte Silikate.

Name	Formel	Si (Al) : O	Kristallform	Einbau des Tetraeders	Orientierung der reflektierenden Fläche	Bemerkungen
Willemit . .	Zn_2SiO_4	1 : 4	hexagonal	Insel		
Zirkon . . .	$ZrSiO_4$	1 : 4	tetragonal	"	⊥ opt. Achse	undurchsichtiger Kristall
Fayalit . . .	Fe_2SiO_4	1 : 4	rhombisch	"		
Olivin . . .	$(Fe,Mg)_2SiO_4$	1 : 4	rhombisch	"		
Sillimanit .	$Al(AlSiO_5)$	1 : 4	rhombisch	Insel (Doppelketten)		
Chondrodit .	$2\,Mg_2SiO_4, Mg(F,OH)_2$	1 : 4	monoklin	"		
Thortveitit .	$(Sc,Y)_2Si_2O_7$	1 : 3,5	monoklin	" (Doppeltetraeder)		
Hemimorphit .	$Zn_4(OH)_2Si_2O_7, H_2O$	1 : 3,5	rhombisch	" "		Abbildung schlecht
Benitoit . .	$BaTiSi_3O_9$	1 : 3	hexagonal	" (Dreierring)	⊥ opt. Achse	
Cordierit . .	$Mg_2Al_3(AlSi_5O_{18})$	1 : 3	rhombisch	" (Sechserring)		
Aenigmatit .	$FeTiO_3, 6\,FeSiO_3$	1 : 2,75	triklin	Band		
Anthophyllit .	$(Mg.Fe)_7(Si_8O_{22})(OH)_2$	1 : 2,75	rhombisch	"		
Serpentin . .	$Mg_6(OH)_6H_2O(Si_4O_{11})$	1 : 2,75	monoklin	"		
Antigorit . .	$Mg_6(OH)_8(Si_4O_{10})$	1 : 2,5	monoklin	Schichtengitter		Abbildung schlecht
Agalmatolith .	$Al_2(OH)_2(Si_4O_{10})$	1 : 2,5	rhombisch	"		" "
Nephelin . .	$(Si_{4-n}Al_nO_8)(Na,K,{}^1/_2Ca)_n$	1 : 2	hexagonal	Raumnetz		
Cancrinit . .	$(Al_6Si_6O_{24})Na_6Ca_2(CO_3)_2$	1 : 2	hexagonal	"		
Skapolith . .	$(Al_{6n}Si_{24-6n}O_{48})C_{4p}Na_{4q}$					$p+q=1$ oder 2
	$(SO_4,CO_3)_xCl_y$	1 : 2	tetragonal	"	⊥ opt. Achse	$8p+4q=2n+2x+2y$
Sodalith . .	$(Al_6Si_6O_{24})Na_8Cl_2$	1 : 2	regulär	"		$x+y=1$ oder 2, $n=1$ oder 2
Natrolith . .	$(Al_2Si_3O_{10})(NaH_2O)_2$	1 : 2	rhombisch	"		
Danburit . .	$Ca(B_2Si_2O_8)$	1 : 2	rhombisch	"		
Datolith . .	$HCaBSiO_5$	1 : 2	monoklin	?	⊥ 1. Mittellinie	
Axinit . . .	$H(Ca,Mn,Fe)_3Al_2BSi_4O_{16}$	1 : 2	triklin	?		
Epidot . . .	$HCa_2(Fe,Al)_3Si_3O_{13}$	1 : 2	monoklin	?	⊥ 1. Mittellinie	
Zoisit . . .	$HCa_2Al_3Si_3O_{13}$	1 : 2	rhombisch	?		
Leucit . . .	$KAlSi_2O_6$	1 : 2	rhombisch	?		

3. Versuchsergebnisse.

In Tabelle 1 finden sich nähere Angaben über die in dieser Arbeit untersuchten Silikate. Leider war es nur in wenigen Fällen möglich, von

Fig. 3 bis 7. Reflexionsspektra von Silikaten.

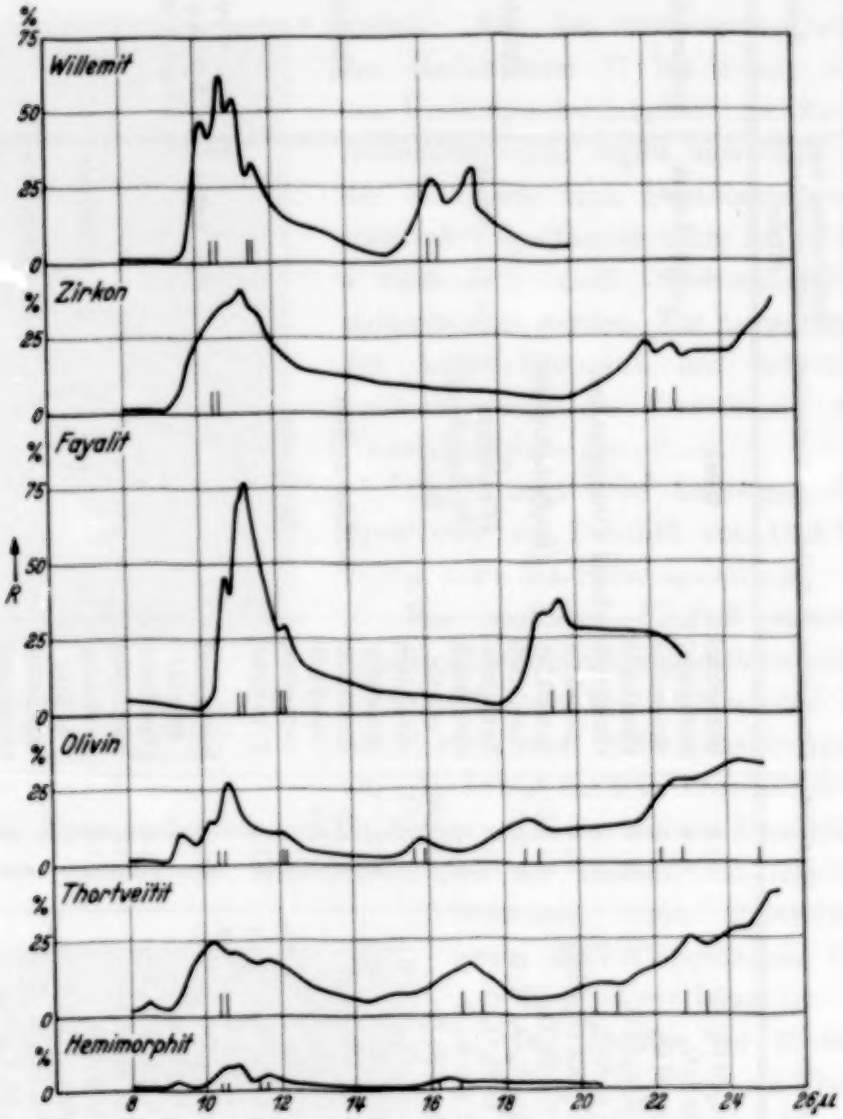


Fig. 3.

diesen Substanzen kristallographisch orientierte Schnitte zu erhalten. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Fig. 3 bis 7 dargestellt. Sie wurden durch Mittelwertbildung aus zwei bis sechs Registrieraufnahmen gewonnen. Im Gebiet des NaCl- und KCl-Prismas betrug die Streuung der Meßpunkte um den Mittelwert nur wenige Prozente. Im Gebiet des KBr-Prismas streuen die Meßpunkte bei *kleinem* Reflexionsvermögen so beträchtlich, daß

eine sichere Auswertung der Registrierkurven im allgemeinen nur bei einem Reflexionsvermögen von über 25% möglich war. Bei den Substanzen, bei denen die Streuung eine sichere Auswertung oberhalb 20 μ unmöglich

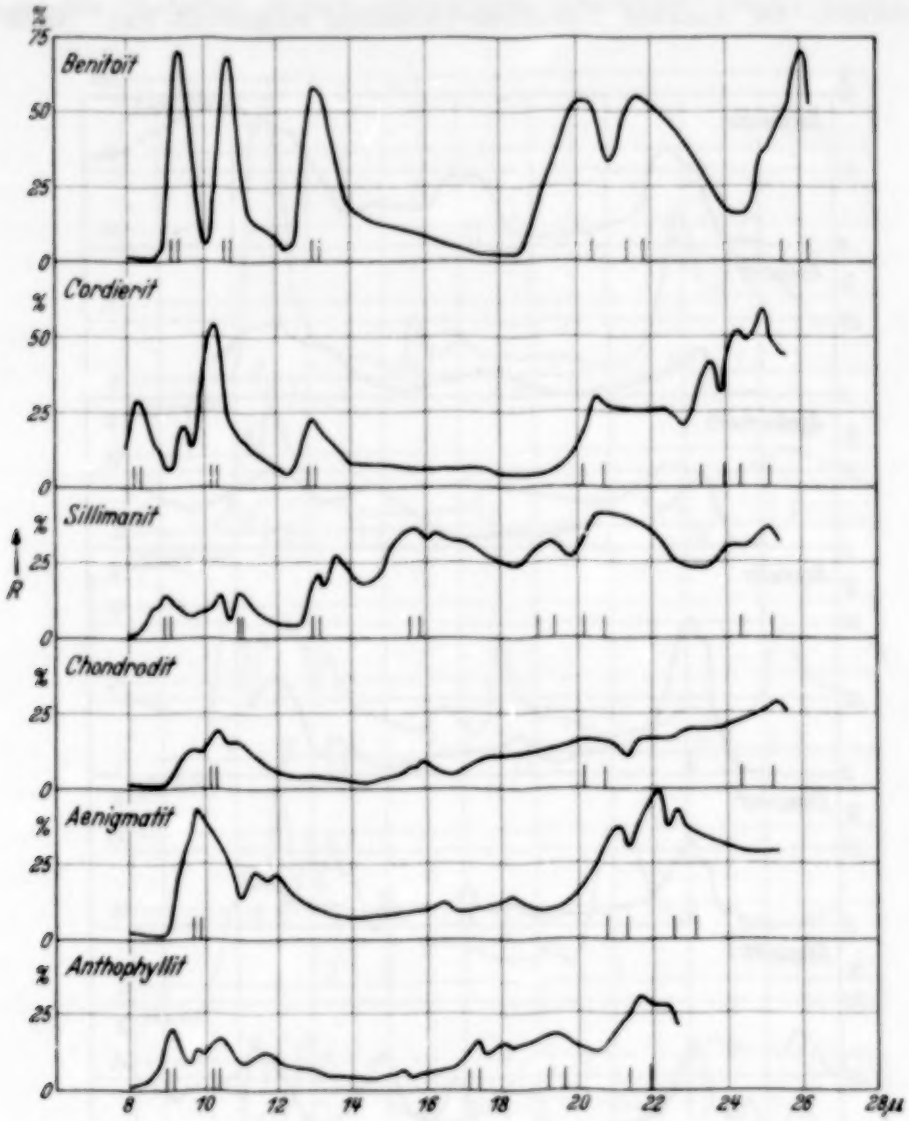


Fig. 4.

machte (wie z. B. bei Willemit), kann jedoch behauptet werden, daß sicher keine Stellen mit *starker* Reflexion vorkommen.

Außer den in Tabelle 1 angeführten Silikaten wurden auch die wichtigsten der in I untersuchten Substanzen im langwelligen Gebiet mit dem KBr-Prisma durchgemessen (vgl. Fig. 9).

Die genauen Wellenlängen der Maxima sind in Tabelle 2 angegeben.

4. Allgemeine Diskussion.

Bei der Besprechung der Silikate schließen wir uns der Systematik ihrer Kristallstrukturen an, die Schiebold in seinen beiden Artikeln in den Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften aufgestellt hat. Nach der

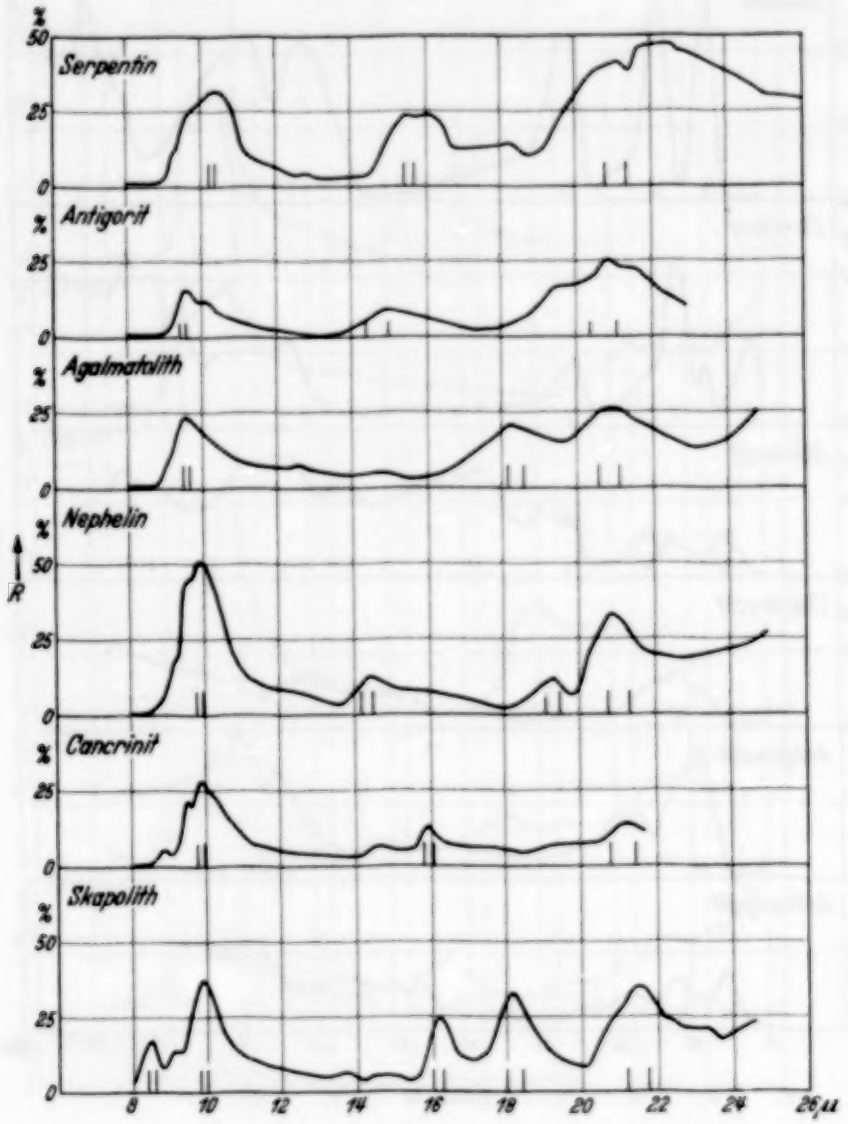


Fig. 5.

dort gegebenen Anordnung wurde auch — bis auf vereinzelte Umgruppierungen — die Tabelle 3 zusammengestellt, in der die Hauptmaxima der von uns gemessenen Silikate mit denen aus I zusammengefaßt sind. In Tabelle 3 stehen die Insel- und die dazugehörenden Übergangsstrukturen an erster Stelle, dann folgen der Reihe nach die Ketten-, Band-, Schichten- und Raumnetzstrukturen. Zunächst werden wir an Hand dieser Tabelle

einige Probleme der Silikatspektren in Form eines Gesamtüberblicks besprechen. Wir sind uns dabei bewußt, daß die von uns vorgeschlagene Deutung der Versuche bei der außerordentlichen Vielfältigkeit des vorliegenden Materials keinen endgültigen Charakter tragen kann. Trotz

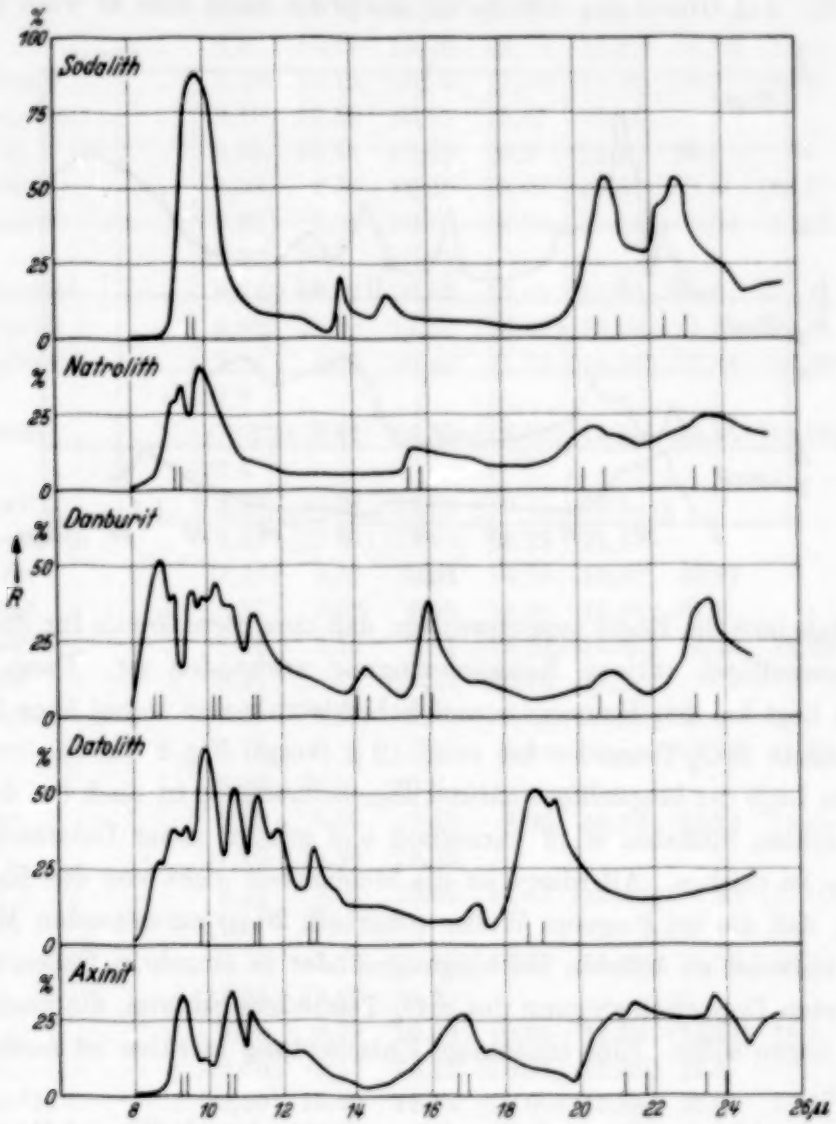


Fig. 6.

gewisser unumgänglicher Willkür im einzelnen glauben wir aber berechtigt zu sein, die von uns gewählte Lösung zur Diskussion zu stellen.

Zwischen 8 und 12 μ tritt bei allen Silikaten eine Reflexionsbande auf, die wir der *dreifachen kurzwelligen aktiven Eigenschwingung* des SiO_4-Tetraeders zuschreiben; die Aufspaltung dieser Bande wechselt sehr von Silikat zu Silikat. Im Einklang mit der Feststellung in I erkennt man, daß

mit steigender Verknüpfung der SiO_4-Tetraeder eine Tendenz zur Verschiebung nach kürzeren Wellen besteht, die zwar manchmal, besonders bei Übergangsstrukturen, verwischt wird, bei einer Auswahl *typischer* Vertreter der einzelnen Strukturen aber deutlich zum Ausdruck kommt (vgl. I Fig. 5). Auf Grund des erweiterten Materials kann man es wohl wagen,

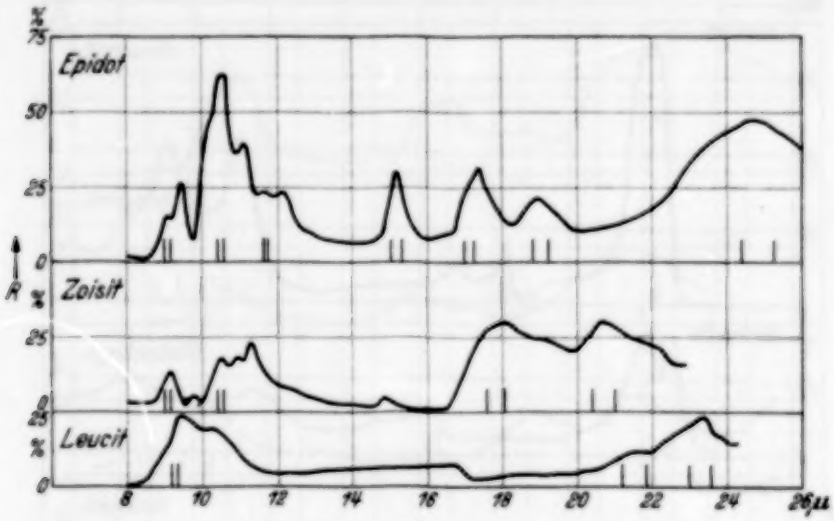


Fig. 7.

nach Tabelle 3 die Regel auszusprechen, daß eine *obere Grenze* für die Lage der kurzwelligen aktiven Eigenschwingung vorhanden ist. Diese obere Grenze liegt bei den Raumnetz- und Schichtstrukturen wenig über 10 μ[1]), für isolierte SiO_4-Tetraeder bei rund 12 μ (vergl. Fig. 3 bis 7).

Die Lage der *langwelligen aktiven Eigenschwingung* ist auch bei den neu untersuchten Silikaten stark variierend und scheint unter Umständen bis zu 24 μ zu reichen. Allerdings ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß die bei längeren Wellen (oberhalb 20 μ) auftretenden Maxima schon teilweise zu äußeren Schwingungen oder in einzelnen Fällen zu der aktivierten Doppelschwingung des SiO_4-Tetraeders gehören, die nach I bei 22,5 μ liegen sollte. Eine eindeutige Entscheidung hierüber ist noch nicht möglich.

Die bei 12,5 μ auftretende Bande von Quarz, Apophyllit und Beryll war in I der aktivierten *Pulsation* des SiO_4-Tetraeders zugeschrieben worden (vgl. Tabelle 3). Diese Aktivierung sollte auf die Ringanordnung der Tetraeder zurückzuführen sein. Eine bei rund 13 μ liegende Bande von

[1]) Phenacit und die Borosilikate können in gewissem Sinne zu den Inselstrukturen gerechnet werden, da die SiO_4-Gruppen durch BeO_4- bzw. BO_4-Tetraeder getrennt sind (vgl. Schiebolds Einordnung des Phenacits). Daher ist es nicht unerwartet, daß ihre kurzwellige SiO_4-Bande bei verhältnismäßig langen Wellen liegt.

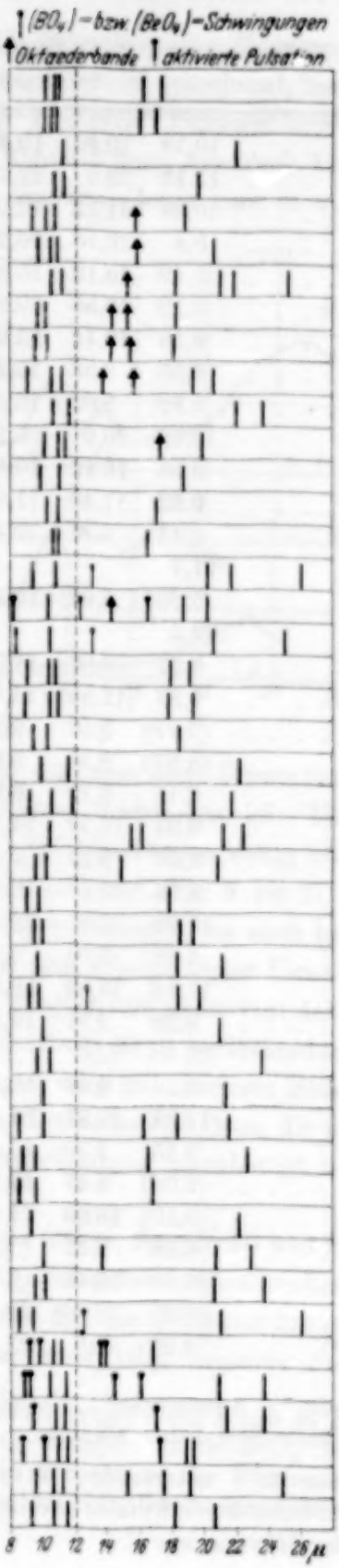
Tabelle 2. Wellenlängen der Reflexionsmaxima der untersuchten Silikate in μ.

Willemit	10,19	**10,66**	**10,95**	11,48	16,26	17,34		
Zirkon	**11,19**	22,0	22,7					
Fayalit	10,63	**11,22**	12,22	(19,2)	**19,6**			
Olivin	9,4	10,18	**10,70**	12,12	15,82	18,73	(22,7)	
Thortveitit	8,49	**10,19**	10,83	11,59	17,02	(20,6)	(23,0)	
Hemimorphit	9,19	**10,55**	10,81	11,61	16,48			
Benitoit	**9,39**	**10,74**	**13,02**	**20,2**	**21,7**	**26,0**		
Cordierit	8,33	9,53	**10,35**	13,01	20,6	23,6	(24,2)	**25,0**
Sillimanit	8,82	9,05	10,50	11,05	13,18	13,64	15,72	16,26
	19,32	20,6	(25,2)					
Chondrodit	9,74	**10,42**	10,81	15,62	15,91	20,6	(25,4)	
Aenigmatit	**9,82**	11,40	11,95	(16,48)	(18,28)	21,1	**22,2**	22,7
Anthophyllit	9,14	9,78	10,42	11,77	(15,32)	17,38	18,10	19,32
	21,7							
Serpentin	(9,29)	(9,67)	**10,35**	(12,92)	**15,48**	**16,15**	(18,28)	**21,2**
	22,4							
Antigorit	**9,57**	10,08	14,84	(19,7)	**20,8**			
Agalmatolith	**9,57**	(12,55)	(14,84)	**18,28**	**21,1**			
Nephelin	(9,19)	9,57	**9,91**	14,35	19,32	**20,87**		
Cancrinit	(8,87)	9,57	**9,95**	14,60	15,91	21,2		
Skapolith	8,48	9,10	**9,91**	(13,64)	(14,84)	**16,18**	**18,20**	**21,4**
Sodalith	**9,91**	13,72	14,99	**20,76**	**22,7**			
Natrolith	9,20	**9,40**	**9,95**	(15,72)	20,58	23,6		
Danburit	**8,78**	9,10	9,57	9,91	10,31	10,74	11,33	14,35
	16,00	20,9	**23,6**					
Datolith	8,68	9,06	9,43	**9,96**	**10,74**	**11,33**	11,83	12,81
	17,16	**18,80**	**19,32**					
Axinit	**9,29**	9,91	**10,66**	**11,17**	(12,49)	**16,93**	(17,60)	20,9
	21,4	23,6						
Epidot	9,10	**9,43**	(10,10)	**10,50**	**11,09**	11,59	12,14	15,13
	17,38	**18,97**	**24,7**					
Zoisit	**9,15**	9,79	**10,49**	**10,94**	**11,24**	(14,84)	**18,1**	**20,6**
Leucit	(9,06)	**9,47**	**10,27**	(16,71)	(21,68)	**23,4**		
Titanit*)	[(9,10)	**10,60**	**11,45**	(12,00)	**17,55**]	**22,0**	**23,6**	
Adular*)	[**8,68**	**9,42**	(9,80)	13,90	16,40	18,30]	**22,6**	
Topas*)	[9,90	**10,44**	10,75	**11,15**	(15,00)	15,35	(15,60)	17,10
	18,20	18,96]	**21,0**	**21,8**	**25,2**			
Heulandit*)	[**9,25**]	20:9	**22,0**					

Almandin*), Aquamarin*), Hornblende*), Klinochlor*) und Albit*) ergaben oberhalb 20 μ keine Maxima.

*) Schon in I untersucht; fette Ziffern: relativ starke Maxima; eingeklammert: besonders schwache und undeutliche Maxima; in eckigen Klammern: Angaben der Maxima aus I.

Tabelle 3.



[1]) Genaue Struktur unbekannt. — [2]) Vgl. Schaefer-Matossi, Das ultrarote Spektrum, S. 315.

Cordierit und Benitoit könnte in gleicher Weise gedeutet werden; denn auch diese Silikate haben typische Ringstrukturen (Benitoit: Dreierring, Cordierit: Sechserring von SiO_4-Tetraedern). Anderseits fehlt aber jenes Maximum bei Muskowit, Cancrinit, Nephelin und Skapolith, die alle ebenfalls SiO_4-Tetraederringe in ihrer Struktur enthalten. Wir möchten diesen Ausfall der Bande trotzdem nicht als Widerlegung der Deutung der 12,5 μ-Bande auffassen; denn ihr Fehlen ist deshalb begreiflich, weil der Ring bei den zuletzt erwähnten Silikaten nicht den physikalisch abgeschlossenen Charakter hat wie etwa im Beryll, so daß er nur als *formales* Strukturelement auftritt. Wir kommen darauf bei der Einzeldiskussion der Spektren zurück. Wir möchten demnach jetzt sagen, daß die Aktivierung dieser 12,5 μ-Schwingung nur dann eintritt, wenn wir den Ring als in sich abgeschlossene Baugruppe betrachten können, wie das besonders in Benitoit und Beryll der Fall ist.

Die in I bei den Vertretern der Inselstrukturen Topas, Cyanit, Andalusit, Almandin und Beryll beobachtete *Mittelbande* zwischen 14 und 18 μ war als Eigenschwingung des AlO_6-Oktaeders gedeutet worden. Auch der dem Andalusit nahe stehende Sillimanit, der ebenfalls AlO_6-Oktaeder enthält, weist eine starke Mittelbande auf. Die beiden bei rund 16 μ liegenden schwachen Maxima von Olivin und Chondrodit könnte man analog auf die in beiden Silikaten auftretenden MgO_6-Oktaeder zurückführen, da ja die Atomgewichte von Mg und Al sich nicht sehr unterscheiden.

Bei den komplizierteren Strukturen, etwa von Serpentin an, kann man über die Mittelbande keine allgemeinen Aussagen mehr machen. Wir finden sie zwar in einzelnen Fällen (Serpentin, Antigorit), wenn $Mg(O, OH)_6$-Oktaeder vorhanden sind, in anderen fehlt sie trotz der Beteiligung solcher Oktaeder am Gitterbau (Muskowit, Agalmatolith). Diese Komplikation erklärt sich wohl daraus, daß hier Metall-Sauerstoff-Oktaeder von anderen Dimensionen als bei den Inselstrukturen Topas usw. auftreten: Bei den Schichtengittern ist der Abstand Metall-Sauerstoff von der Größenordnung des Abstandes Si–O, während er z. B. bei Cyanit sich zur Entfernung Si–O wie 2,7 Å zu 1,6 Å verhält. Die Oktaeder spielen daher in den Schichtengittern eine ganz andere Rolle für die Dynamik des Gitters als bei den Inselstrukturen. Bei den noch komplizierteren Gittern ist es natürlich nicht ausgeschlossen, daß solche Mittelbanden auftreten, auch ohne daß Oktaeder in der Struktur vorhanden sind. Dieser Fall ist verwirklicht bei Sodalith, Skapolith, Axinit, Danburit und Phenacit. Soweit es möglich ist, soll auf die Ursache ihres Erscheinens bei der Einzeldiskussion eingegangen werden.

5. Diskussion der einzelnen Spektren.

Die Einzeldiskussion wird sich bis auf wenige Ausnahmen auf die einfacheren Strukturen beschränken. Die Verhältnisse bei den Schichten- und Raumgittern sind im allgemeinen so wenig übersichtlich, daß ihre Deutung im einzelnen kaum Erfolg versprechend ist. Allen gemeinsam ist jedoch das charakteristische Hervortreten der Eigenschwingungen der SiO_4-Baugruppe.

a) *Inselstrukturen* (Fig. 3 und 4). Im *Willemit* (Zn_2SiO_4) sind die SiO_4-Tetraeder durch ZnO_4-Tetraeder miteinander verbunden. Da das Zn-Atom im Verhältnis zum Si-Atom sehr schwer ist, so haben wir es im untersuchten Spektralbereich mit der isolierten SiO_4-Gruppe zu tun. Das Spektrum ist bis auf geringfügige Abweichungen identisch mit dem von Troostit, der dem Willemit kristallographisch isomorph ist.

Ähnlich einfach liegen die Verhältnisse beim *Zirkon* ($ZrSiO_4$). Das Spektrum dürfte aus den gleichen Gründen wie bei Willemit und Troostit allein der SiO_4-Gruppe zukommen. Auffällig ist, daß die langwellige Bande hier bei verhältnismäßig langen Wellen liegt. Diese Tatsache stimmt recht gut mit den Raman-Untersuchungen überein, nach denen Zirkon eine Raman-Linie bei 22,84 μ besitzt. Eine Erklärung für die starke Verschiebung dieser Bande gegenüber der entsprechenden bei Willemit und Troostit steht noch aus. Es sei nur auf die allgemeine Erfahrung hingewiesen, daß auch bei anderen XY_4-Gruppen die langwellige Bande keinen ausgesprochenen Gesetzmäßigkeiten folgt.

Fayalit (Fe_2SiO_4) und *Olivin* [$(Fe, Mg)_2SiO_4$] haben die Sechserkoordination des zweiwertigen Metalls gemeinsam. Das Spektrum von Olivin unterscheidet sich von dem des Fayalits im wesentlichen durch das Auftreten einer schwachen Mittelbande bei 15,8 μ, die wir einer Eigenschwingung der MgO_6-Gruppe im Olivin zuschreiben. Die entsprechende Schwingung der FeO_6-Gruppe des Fayalits dürfte wegen des hohen Atomgewichts des Fe bei so langen Wellen liegen, daß sie im untersuchten Spektralgebiet der Beobachtung entgeht.

Ob der Anstieg der Reflexionskurve von Olivin oberhalb 22 μ den Beginn eines ausgesprochenen Maximums bedeutet oder ob hier ein allgemeiner Anstieg zu längeren Wellen vorliegt, ist nicht zu entscheiden.

Chondrodit ist aus Olivinteilgittern aufgebaut, zwischen die Schichten von $Mg(F, OH)_2$ treten. Die Ähnlichkeit der Spektren von Olivin und Chondrodit erscheint auf Grund dieses Aufbaues verständlich.

Der *Sillimanit* ($AlSiO_5$) wird in *Schiebold I* noch zu den Inselstrukturen gestellt, jedoch ist auch auf eine andere Möglichkeit, seine Struktur zu beschreiben, hingewiesen. Man kann nämlich sein Gitter aus Doppelketten von SiO_4- und AlO_4-Tetraedern aufbauen, wobei AlO_6-Oktaeder die Ketten seitlich verbinden. Diesen Oktaedern schreiben wir die starke Mittelbande zwischen 13 und 18 μ zu. Die Verwandtschaft zu den Kettenstrukturen zeigt sich sofort bei einem Vergleich der kurzwelligen Banden von Sillimanit und Bronzit bzw. Diopsid (Tabelle 3). Anderseits steht der Sillimanit mineralogisch dem Andalusit, der den Inselstrukturen verwandt ist, nahe; auch dies kommt im allgemeinen Verlauf seines Spektrums zum Ausdruck (vgl. Tabelle 3).

Im *Thortveitit* [$(Sc, Y)_2Si_2O_7$] haben wir den seltenen Fall vor uns, daß je zwei SiO_4-Tetraeder ein O-Atom gemeinsam haben. Die Bausteine des Gitters sind also hier Si_2O_7-Doppeltetraeder. Im Einklang mit der in I gemachten Feststellung, daß die kurzwellige Bande bei steigender Verknüpfung der SiO_4-Tetraeder nach kürzeren Wellen rückt, sieht man auch hier, daß das Hauptmaximum gegenüber der Lage bei Inselstrukturen mit isoliertem SiO_4-Tetraeder in diesem Sinne verschoben ist. Bemerkenswert ist ferner das Auftreten einer schwachen Eigenschwingung bei 8,4 μ. Bei isolierten SiO_4-Tetraedern wurde bisher nie ein so kurzwelliges Maximum gefunden. Wahrscheinlich handelt es sich hier um eine durch die Kopplung der Tetraeder hervorgerufene starke „Kopplungsaufspaltung" der aktiven Schwingung.

Obwohl der *Hemimorphit* [$Zn_4(OH)_2Si_2O_7H_2O$] eine kompliziertere Struktur hat als der Thortveitit, sind ihre beiden Spektren bis auf die absolute Intensität nahezu identisch. Daraus können wir schließen, daß in beiden Fällen die diesen Mineralien gemeinsamen Si_2O_7-Doppeltetraeder für das Spektrum verantwortlich sind. Das sehr kleine Reflexionsvermögen ist durch die schlechte Oberfläche bedingt, über die keine deutliche optische Abbildung möglich war, da die Politur durch Einschlüsse aus Eisenoxyd erschwert war.

Ein besonderes Interesse kann der *Benitoit* [$BaTiSi_3O_9$] beanspruchen. Er ist das einzige Silikat, dessen Struktur drei ringförmig verknüpfte SiO_4-Tetraeder, also einen Si_3O_9-Ring aufweist[1]). Die beiden scharfen kurzwelligen Maxima seines Spektrums sind der Gruppe SiO_4 bzw. ihrer hier vorliegenden Polymerisationsstufe, dem Dreierring, zuzuschreiben (wiederum Kopplungsaufspaltung). Da der Benitoit einen typischen Tetraederring als maß-

[1]) Schiebold, I, S. 381.

gebendes Strukturelement besitzt, ist zu erwarten, daß eine Aktivierung der inaktiven Schwingung stattfindet. Tatsächlich läßt sich auch die Bande bei 13 μ dieser aktivierten Pulsation zuordnen, wobei die kleine Abweichung der Wellenlänge um 0,5 μ von der Lage bei anderen Silikaten unwesentlich erscheint.

Bei den engen Beziehungen, die von mineralogischer Seite zwischen Beryll und *Cordierit*[1]) festgestellt wurden, ist es von Bedeutung, das Reflexionsspektrum des letzteren mit dem schon eingehend in I untersuchten von Beryll zu vergleichen. Zwar ist beim Cordierit noch keine endgültige Strukturbestimmung erfolgt, aber die Unterschiede in den verschiedenen Auffassungen seiner Struktur spielen für unsere Betrachtungen keine große Rolle. Die chemische Formel für Cordierit kann $Mg_2Al_3(AlSi_5O_{18})$ geschrieben werden. Man erkennt dabei sofort die Ähnlichkeit mit der von Beryll: $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$. Der Beryll hat Sechserringe aus SiO_4-Tetraedern, während beim Cordierit wahrscheinlich Sechserringe aus 5 SiO_4-Gruppen und 1 AlO_4-Tetraeder vorliegen. Für diese Verwandtschaft spricht, daß die kurzwelligen Maxima von Cordierit zwischen 8 und 13 μ ganz ähnlich denen von Beryll gebaut sind. Abgesehen von Intensitätsunterschieden geht die Verwandtschaft der Spektren bis in feine Einzelheiten; so ist in beiden Substanzen z. B. im absteigenden Teil des kurzwelligsten Maximums ein kleines Nebenmaximum zu beobachten. In I wurde die Bande des Berylls bei 8,1 μ als kurzwelligste aktive Schwingung des BeO_4-Tetraeders gedeutet. Im Cordierit treten nun an die Stelle der BeO_4-Tetraeder AlO_4-Tetraeder. Die Schwingungen eines AlO_4-Tetraeders fallen aber praktisch mit denen der SiO_4-Gruppe zusammen. Es ist daher hier unberechtigt, die kurzwellige Schwingung bei 8,33 μ analog zur BeO_4-Schwingung des Berylls bei 8,1 μ als reine AlO_4-Bande zu deuten. Die 8,3 μ-Bande scheint uns vielmehr als „Kopplungsbande" deutbar, wie wir sie schon wiederholt, z. B. bei Thortveitit und Benitoit, zur Diskussion herangezogen haben. Danach läßt sich aber auch anderseits die Auffassung rechtfertigen, daß bei der analogen Berylllschwingung ebenfalls die Kopplungsaufspaltung eine Rolle spielt. Die starke Intensität dieser Bande im Beryll und die Erfahrungen am Phenacit zeigen jedoch, daß dort auch die BeO_4-Gruppe maßgebend zu der Schwingung beitragen muß, wie wir es bei der Besprechung dieser beiden Mineralien in I gesehen haben.

Die Deutung der Berylleigenschwingung bei 12,5 μ als aktivierte Pulsation kann auch auf das Cordieritmaximum bei 13 μ übertragen werden,

[1]) Schiebold, II. S. 231.

da man annehmen kann, daß auch bei ihm die ringförmige Verkopplung der Tetraeder zur Aktivierung dieser Schwingung führt.

Zwischen 14 und 20 μ sind bei Beryll drei starke Maxima vorhanden, die dem Cordierit fehlen. Das Maximum bei 14,5 μ sollte nach I der Bande des AlO_6-Oktaeders zuzuordnen sein, ihr Fehlen im Cordierit müßte also bedeuten, daß er keine Oktaeder hat. Sollte das Fehlen von Oktaedern durch die endgültige Strukturbestimmung von Cordierit bestätigt werden, so wäre dies eine Stütze für den Versuch der Deutung des Beryllmaximums bei 14,5 μ.

Während in I das Spektrum von Beryll nur an einer senkrecht zur Achse orientierten Fläche untersucht wurde, haben wir nun auch die Reflexion an einer parallel zur Achse geschnittenen Fläche im Gebiet der kurzwelligen Banden gemessen (Fig. 8). Für die kurzwelligste Eigenschwingung und die 12,5 μ-Bande war die von dem Schnitt parallel zur optischen Achse reflektierte Energie nur rund halb so groß wie die von dem Schnitt senkrecht zur Achse reflektierte. Daraus folgt, daß diese beiden Maxima im wesentlichen dem ordentlichen Strahl angehören. Da der ordentliche Strahl senkrecht zur optischen Achse, also parallel zur Ebene des Sechserringes, schwingt, spricht diese Feststellung, wenn auch nicht zwingend, dafür, daß der Sechserring, dessen verknüpfende Kräfte wesentlich in seiner Ebene wirksam sein werden, verantwortlich zu machen ist für die Aktivierung der der 12,5 μ-Bande zugeordneten Pulsation. Im Spektrum des Quarzes dagegen, der keine ebenen Ringe enthält, sondern schraubenförmig angeordnete, ist nach Messungen von Reinkober die 12,5 μ-Bande sowohl im ordentlichen als auch im außerordentlichen Strahl enthalten.

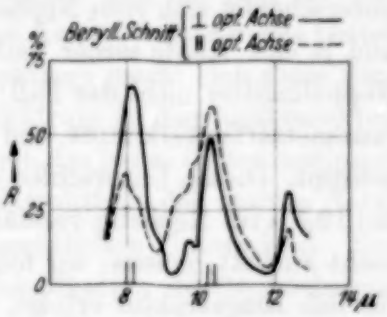


Fig. 8. Reflexion von Beryll (—— Fläche ⊥ opt. Achse, ----- Fläche ∥ opt. Achse).

b) *Band- und Schichtstrukturen* (Fig. 4 und 5). Bei *Aenigmatit* und *Anthophyllit* treten Bänder der Formel Si_4O_{11} auf; das sind Doppelketten, die durch Zusammentreten zweier unendlicher Tetraederketten Si_2O_6 entstanden sind. Die Ähnlichkeit der Spektren dieser beiden Silikate ist daher verständlich.

Antigorit (Blätterserpentin) und *Serpentin* stehen einander sehr nahe[1]), was ebenfalls in der starken Übereinstimmung ihrer Spektren seinen Ausdruck findet. Antigorit ist allerdings schon zu den Silikaten mit netzförmig

[1]) Schiebold, I, S. 412.

verknüpften SiO_4-Tetraedern zu rechnen (Schichtengitter), während im Serpentin Si_4O_{11}-Gruppen vorkommen. Entsprechend der stärkeren Verkopplung der Tetraeder in den Si_4O_{10}-Schichten des Antigorits liegt das kurzwellige Maximum bei kürzeren Wellen als bei Serpentin. Übrigens trifft diese Verschiebung hier auch für die anderen Banden zu. Die Mittelbande von Serpentin kann nicht gedeutet werden (vgl. § 4).

Agalmatolith (Varietät von Pyrophyllit) hat ein typisches Schichtengitter. Das Spektrum ähnelt denen anderer Schichtstrukturen (Muskowit, Klinochlor, Apophyllit).

c) *Raumnetze* (Fig. 5 und 6). In *Nephelin* und *Cancrinit* sind die SiO_4-Tetraeder dreidimensional verknüpft. Im Nephelin kommen Sechserringe vor, jedoch ist die Struktur des Ringes nicht mehr beryllartig. Der Beryllring unterscheidet sich vom Nephelinring dadurch, daß er isoliert im Gitter steht und je eine Kante seiner Teiltetraeder vertikal gerichtet ist. Beides ist im Nephelingitter nicht der Fall; einerseits ist der Ring mit Nachbartetraedern raumnetzartig verknüpft, und anderseits sind die Teiltetraeder gegeneinander gekippt. Diesen Unterschied ziehen wir heran, um das Fehlen der Pulsation bei 12,5 μ im Nephelin verständlich zu machen. Da diese 12,5 μ-Bande hier nicht auftritt, müssen wir folgern, daß die Aktivierung der Pulsation nicht für *jede* Ringstruktur erfolgt, sondern nur für solche Ringe, die nicht nur in rein geometrischer Hinsicht als Bauelemente auftreten, sondern darüber hinaus auch in physikalischer Hinsicht Baugruppencharakter haben, wie es zweifellos bei dem Beryllring der Fall ist (vgl. § 4).

Die Struktur von Cancrinit liegt noch nicht in allen Punkten fest. Pauling schlägt eine Anordnung der Tetraeder in einem Sechserring vor, wie ihn Beryll hat, während Schiebold eine nephelinartige Struktur des Cancrinits angibt[1]). Da die Pulsation auch im Cancrinit nicht aktiv wird, glauben wir für den Vorschlag von Schiebold eintreten zu können. Der Paulingsche Vorschlag ließe nämlich ein Spektrum von Cancrinit erwarten, das dem Beryllspektrum verwandt sein müßte.

Für den *Skapolith* sind neben räumlich verknüpften Viererringen aus SiO_4-Tetraedern Baugruppen $(Si, Al)_{12}O_{24}$ charakteristisch. Die kurzwellige Bande des SiO_4-Tetraeders hat ein bei sehr kurzen Wellen liegendes Maximum, das vielleicht entsprechend den Verhältnissen bei Benitoit und ähnlichen Silikaten durch Kopplungsaufspaltung erklärt werden könnte. Auch beim Skapolith fällt auf, daß der Viererring nicht zu einer Aktivierung der Pulsation Anlaß gibt, obwohl der Apophyllit nach I bei ähnlicher Struktur eine

[1]) Schiebold, II, S. 263.

Bande an der erwarteten Stelle hat. Aber auch hier ist der Charakter des Ringes im Schichtengitter des Apophyllits wesentlich abgeschlossener als im Raumnetz des Skapolits, wenn auch der Unterschied nicht so ausgeprägt ist wie im Fall Beryll-Nephelin[1]).

Das Raumnetz von *Natrolith* baut sich aus unendlichen Ketten der Zusammensetzung $Al_2Si_3O_{12}$ auf; auch lassen sich Viererringe aus AlO_4- und SiO_4-Tetraedern im Gitter erkennen. Bezüglich der Ringe gilt dasselbe wie bei Skapolith, d. h. sie wirken nicht als abgeschlossene Baugruppen. Dem Spektrum von Natrolith ähnelt das des *Sodaliths*, in dem ebenfalls SiO_4- und AlO_4-Tetraeder in einem Raumnetz vereinigt sind.

Es sei hier darauf hingewiesen, daß Taylor[2]) kürzlich eine Klassifizierung der Raumnetzgitter gegeben hat, die im wesentlichen auf der Einteilung in starre und nichtstarre Gitter beruht und die sich für Betrachtungen über den Einbau von Kationen und Kristallwasser in das Gitter als fruchtbar erwiesen hat. Im ultraroten Spektrum macht sich diese Einteilung jedoch nicht bemerkbar, da ja das Spektrum in dem untersuchten Bereich durch kleine Baugruppen und nicht durch das ganze Gitter bestimmt ist: Nephelin gehört z. B. zu den unstarren, Natrolith zu den starren Netzwerken, ihre Spektren zeigen aber keinen wesentlichen Unterschied. Ein Unterschied im Sinne der Taylorschen Klassifikation dürfte höchstens bei sehr langwelligen äußeren Schwingungen in Frage kommen.

d) *Borosilikate* (Fig. 6). Bei *Danburit*, *Datolith* und *Axinit* fällt der außerordentlich komplizierte Bau der kurzwelligen Bande auf, die Ähnlichkeit mit der des Berylliumsilikats Phenacit hat (vgl. Tabelle 3). Während der Phenacit ein räumliches Netz von SiO_4- und BeO_4-Tetraedern ist, läßt sich das Gitter von Danburit als ein Raumnetz von SiO_4- und BO_4-Tetraedern beschreiben. Infolge der ähnlichen Massen und Ionenradien von Be und B werden die BeO_4- und BO_4-Tetraederschwingungen einander vollkommen entsprechen, und so findet die große Analogie von Phenacit und Danburit eine zwanglose Deutung. Wir können danach analog zu Phenacit folgende Zuordnung vornehmen (vgl. I, S. 231).

BO_4-Tetraeder: kurzwellige aktive Eigenschwingung zwischen 8 und 9,2 μ; langwellige aktive Eigenschwingung zwischen 14 und 17 μ.

SiO_4-Tetraeder: kurzwellige aktive Eigenschwingung zwischen 9,2 und 12 μ; langwellige aktive Eigenschwingung zwischen 20 und 24 μ. Diese Einteilung wird noch unterstrichen durch die scharfe Einsenkung, die zwischen den beiden kurzwelligen Reflexionsbanden anzutreffen ist.

---

[1]) Schiebold, I, S. 418 und II, S. 259. — [2]) W. H. Taylor, Proc. Roy. Soc. London (A) **145**, 80, 1934.

Der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, daß bei Danburit im Raman-Spektrum eine Eigenfrequenz bei 16,25 μ gefunden wurde[1]). Das entspräche der scharfen Mittelbande.

Eine ähnliche Deutung des Spektrums wie bei Danburit liegt beim Axinit nahe. Zwar ist seine Struktur röntgenographisch noch nicht bestimmt, wir möchten aber nach den bisher gemachten Erfahrungen auch hier die Existenz eines Raumnetzes aus SiO_4-Tetraedern und BO_4-Gruppen vermuten. Dasselbe dürfte für Datolith gelten.

e) *Unbekannte Strukturen und ergänzende Messungen* (Fig. 7 und 9). *Zoisit* und *Epidot* gehören mineralogisch eng zusammen. Die chemische

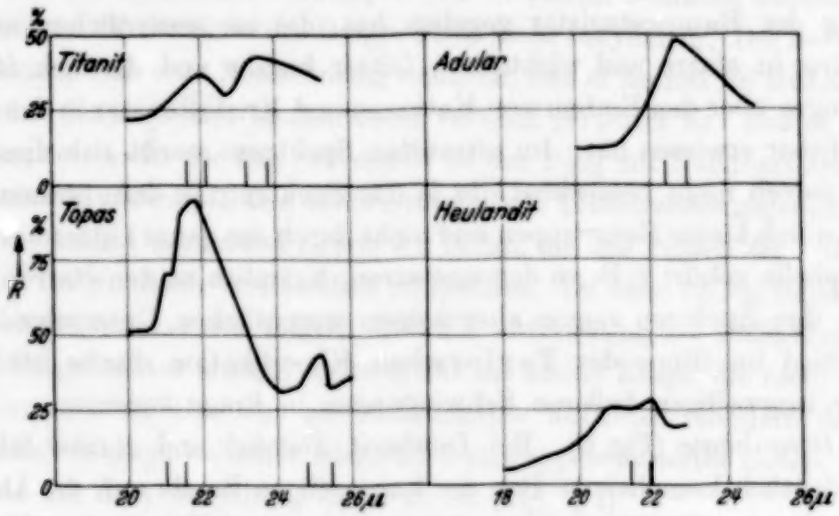


Fig. 9. Reflexion einiger Silikate im langwelligen Gebiet.

Zusammensetzung des Epidots entspricht einer Mischung von Zoisit und einem Silikat gleicher Bauart, in dem 3 Al- durch 3 Fe-Atome ersetzt sind. Eine vollständige Strukturbestimmung durch die Röntgenanalyse steht bei beiden Mineralien noch aus. Die Übereinstimmung in den Spektren ist geringer als man nach der chemischen Verwandtschaft von Zoisit und Epidot erwarten dürfte. Eine unmittelbare Beziehung zu anderen Spektren ist nicht vorhanden, es läßt sich daher noch nicht einmal eine Zuordnung zu den charakteristischen Gittertypen vornehmen.

Leucit steht mineralogisch dem Nephelin sehr nahe. Auch die Ähnlichkeit der beiden Spektren berechtigt zu der Behauptung, daß der Leucit ein nephelinähnliches Raumnetz aus AlO_4- und SiO_4-Tetraedern besitzt. Das Verhältnis $(Si + Al) : O = 1 : 2$ entspricht ebenfalls einem Raumnetz.

---

[1]) H. Nisi, Jap. Journ. of Phys. **5**, 119, 1929.

Bei den ergänzenden Messungen an schon in I untersuchten Silikaten sind besonders die Ergebnisse für Topas und Heulandit bemerkenswert:

Beim *Heulandit* und anderen Zeolithen fehlte bisher die langwellige Bande. Ihre Auffindung zwischen 20 und 22 μ ist eine weitere Stütze für die Zuordnung dieser Bande zur zweiten aktiven Eigenschwingung des SiO_4-Tetraeders der Silikate, deren Auftreten selbstverständlich ausnahmslos gefordert werden muß. Auch Natrolith, der ebenso wie Heulandit zu den Zeolithen gerechnet wird, hat seine langwelligen Maxima erst oberhalb 20 μ.

Am Spektrum von *Topas* fällt das außergewöhnlich starke Maximum ($R = 95\%$) bei 21,8 μ auf. Es stimmt sehr gut mit der Lage einer Raman-Linie (21,7 μ) überein. Auch zu dem langwelligen Maximum bei 25,2 μ ist die entsprechende Raman-Linie bei 25,1 μ vorhanden. Beim *Titanit* und *Adular* dürften die neu gemessenen Maxima Fortsetzungen der schon unterhalb 20 μ beginnenden langwelligen Bande sein.

6. *Phenacit und Lithiumwolframat.*

Naturgemäß war es von besonderem Interesse, solche Substanzen zu untersuchen, die strukturell mit Silikaten isomorph sind und außerdem Baugruppen enthalten, deren Schwingungen wir im Spektrum der Silikate, abgesehen von denen der SiO_4-Gruppe selbst, nachweisen konnten. Auch bei solchen Substanzen sollte man die Schwingungen dieser Gruppen erkennen können.

Im Lithiumwolframat Li_2WO_4, das dem Phenacit Be_2SiO_4 kristallographisch isomorph ist, finden wir die WO_4-Gruppe, die dem SiO_4 entspricht und LiO_4-Tetraeder, die den BeO_4-Tetraedern analog sind. Es wäre also auch ein Spektrum zu erwarten, das Eigenschwingungen sowohl von LiO_4- als auch WO_4 aufweist. Die Eigenschwingungen von LiO_4 müßten wegen des geringen Atomgewichtes von Li ungefähr in der gleichen Spektralgegend wie die von BeO_4 liegen.

Zur Untersuchung wurde Li_2WO_4 aus dem Schmelzfluß auskristallisiert, poliert und sein Reflexionsspektrum gemessen[1]) (Fig. 10). Es ergab sich ein ganz einfaches Spektrum, in dem unterhalb 12 μ nur die kurzwellige aktive Eigenschwingung des WO_4-Tetraeders zu sehen ist, die man schon aus Messungen von Coblentz[2]) am Scheelit ($CaWO_4$) kannte. Die Bande zwischen 20 und 24 μ dürfte wohl der langwelligen aktiven Eigenschwingung

[1]) Wir danken Herrn Prof. J. Meyer für die Erlaubnis zur Herstellung des Wolframats im chemischen Institut der Universität. — [2]) W. W. Coblentz, Investigations of infrared spectra V, 16, 1908.

des WO_4-Tetraeders zukommen, die nach Raman-Aufnahmen von Nisi[1]) am Scheelit bei etwa 25 μ liegen soll. *Die LiO_4-Tetraederschwingung fällt aber aus.*

Wenn wir trotzdem an der bei den Silikatspektren nahegelegten Auffassung festhalten wollen, daß auch die Tetraeder mit leichtem Zentralion zu typischen Banden Veranlassung geben, so müssen wir den Ausfall der LiO_4-Schwingung im Wolframat aus der speziellen Natur des Li_2WO_4 zu erklären suchen: Es ist zu bedenken, daß die SiO_4-Tetraeder einen ganz anderen

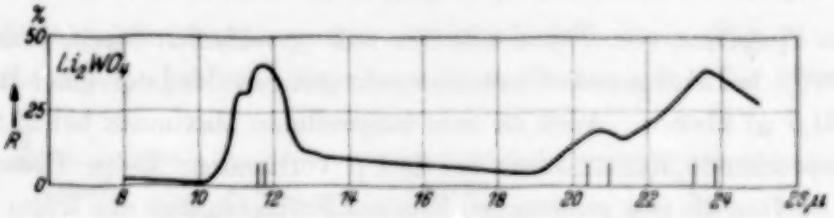


Fig. 10. Reflexionsspektrum von Lithiumwolframat.

Bindungsmechanismus bezüglich leichter Ionen aufweisen als die WO_4-Gruppe, was ja schon die Tatsache zeigt, daß in Lösungen zwar WO_4- aber nicht SiO_4-Ionen vorkommen können. Das würde also heißen, daß zwar BeO_4-Tetraeder (Phenacit) und BO_4-Tetraeder (Danburit) als mit den SiO_4-Gruppen gleichberechtigte *physikalische* Baugruppen in den *Silikaten* existieren, nicht aber LiO_4-Tetraeder im Wolframat, denen hier nur *geometrische* Bedeutung zukäme.

Die Messungen an Lithiumwolframat zeigen in besonders schöner Weise den singulären Charakter der Silikate. Obwohl der geometrischen Struktur nach enge Beziehungen zwischen Li_2WO_4 und Phenacit bestehen, sind doch die Kräfteverhältnisse in beiden Fällen vollkommen verschieden. Lithiumwolframat ist ein typisches Salz wie die Carbonate, Sulfate u. ä., während die Silikate eine Gruppe für sich bilden, die vermöge der besonderen Bindungseigenschaften von Si (Polymerisationsfähigkeit) eher zu den organischen Substanzen in Parallele gesetzt werden kann. Infolge dieser besonderen Verhältnisse sind im allgemeinen auch die Silikatspektren ähnlich wie die der organischen Verbindungen sehr kompliziert. Diese große Kompliziertheit läßt, abgesehen von den einfachsten Strukturen, eindeutige, zwingende Schlüsse nicht zu; eine endgültige Lösung dürfte deshalb gerade bei den verwickelten Gittertypen noch in weiter Ferne liegen. Das bedingt auch, daß, außer in einzelnen Fällen (z. B. Cancrinit-Nephelin, Leucit, Cordierit), ein Rückschluß vom Spektrum auf die Struktur zur Zeit noch nicht möglich erscheint.

[1]) H. Nisi, Zeeman-Verhandlungen 1935, S. 261.

7. *Zusammenfassung.*

Es werden mit Hilfe einer Registriermethode die ultraroten Reflexionsspektren von 26 Silikaten und einem Wolframat im Gebiet von 8 bis 26 μ untersucht. Die Deutung der Spektren wird in folgender Weise vorgenommen:

Die Zuordnung der Eigenschwingungen der SiO_4-Gruppe nach **Schaefer, Matossi** und **Wirtz** wird beibehalten. Die früher gefundene Verschiebung der kurzwelligen Bande des SiO_4-Tetraeders nach kürzeren Wellen mit steigender Verknüpfung der Tetraeder wird bestätigt. Die Bedingung für das Auftreten der inaktiven Pulsation läßt sich jetzt schärfer dahin formulieren, daß sie nur bei Ringstrukturen mit „physikalisch abgeschlossenen Ringen" (beryllähnlichen Ringen) aktiviert wird. Das Auftreten der Mittelbande zwischen 14 und 18 μ kann zwar bei den einfachen Strukturen auf das Vorhandensein von Oktaedergruppen zurückgeführt werden, bei den komplizierteren Strukturen läßt sich eine restlose Klärung jedoch noch nicht durchführen.

Bei Borosilikaten werden die Eigenschwingungen der Gruppe BO_4 zur Deutung des Spektrums herangezogen.

Das mit Phenacit isomorphe Lithiumwolframat zeigt nur die Eigenschwingungen der WO_4-Gruppe. Es wird auf den singulären Charakter der Silikate hingewiesen.

Wir danken Herrn Prof. **Schaefer** für das lebhafte Interesse, das er der Arbeit entgegenbrachte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Mittel zur Beschaffung der Registrierapparatur, ebenso gebührt unser Dank der Helmholtz-Gesellschaft für ihre Beihilfe zur Beschaffung von Meßinstrumenten.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, Dezember 1935.

Über die Grenze der Ladungsempfindlichkeit beim Röhrenelektrometer. I.

Von **Hannes Alfvén** in Upsala.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1935.)

Die Ladungsempfindlichkeit des Röhrenelektrometers wird durch Schroteffekt und Wärmegeräusch in der ersten Röhre begrenzt. Es wird die Abhängigkeit der Störungen von den Röhreneigenschaften und Betriebsverhältnissen theoretisch und experimentell untersucht.

Bei Messungen der Ionisation eines α- oder H-Teilchens verwendet man oft ein Röhrenelektrometer, das mit der Ionisationskammer verbunden ist. Dabei wird gewöhnlich die ganze von dem Teilchen erzeugte Ionenmenge fast momentan dem Gitter des Röhrenelektrometers zugeführt. Um so genaue Messungen wie möglich machen zu können, muß man deshalb dafür sorgen, daß die *Ladungsempfindlichkeit* des Röhrenelektrometers einen größten Wert hat.

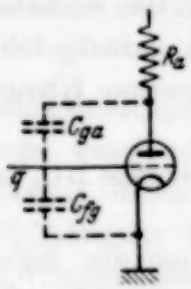


Fig. 1.

Bemerkungen über die Wirkungsweise einer Röhre mit freiem Gitter. Wir wollen zunächst die Verhältnisse bei der ersten Röhre eines Röhrenelektrometers ganz elementar betrachten. Wir nehmen also an, daß der Verstärkungsfaktor, die Steilheit und der innere Widerstand der Röhre gleich μ, S und R_i sind. Der äußere Anodenwiderstand sei R_a, die Gitter-Anoden-Kapazität C_{ga} und die ganze Gitter-Glühdraht-Kapazität (zusammen mit der Kapazität einer eventuellen angeschlossenen Ionisationskammer) sei C_{fg}.

Die Röhre gibt dann eine Spannungsverstärkung $\mu' = \mu \dfrac{R_a}{R_a + R_i}$.

Die Spannungsänderungen der Anode beeinflussen durch die Kapazität C_{ga} die Gitterspannung, so daß die dynamische Gitterkapazität C_g vergrößert wird, und zwar ist

$$C_g = C_{fg} + C_{ga}(1 + \mu'). \tag{1}$$

Wird nun eine Elektrizitätsmenge Δq dem Gitter zugeführt, so bewirkt sie eine Gitterspannungserhöhung

$$\Delta V_g = \frac{\Delta q}{C_g} \tag{2}$$

und also eine Anodenspannungserniedrigung

$$\Delta V_a = \frac{\mu'}{C_g} \Delta q, \tag{3}$$

oder explizit geschrieben:

$$\Delta V_a = \frac{\Delta q}{C_{fg} + C_{ga}\left(1 + \mu \frac{R_a}{R_a + R_i}\right)} \mu \frac{R_a}{R_a + R_i}. \tag{3a}$$

Um die Abhängigkeit der Verstärkung von dem inneren Widerstand überblicken zu können, formen wir (3a) um:

$$\Delta V_a = \frac{\Delta q}{C_{fg} + C_{ga}} \beta \mu \frac{R_a}{R_a + \beta R_i}, \tag{4}$$

wo

$$\beta = \frac{C_{fg} + C_{ga}}{C_{fg} + (1 + \mu) C_{ga}} \tag{5}$$

eine Konstante ist.

Nach (3) und (4) können wir die Verhältnisse beim Röhrenelektrometer auf zwei verschiedene Weisen betrachten:

1. Die Elektrizitätsmenge q ladet die „*dynamische*" Gitterkapazität C_g auf, und die dadurch erzeugte Gitterspannungserhöhung wird von der Röhre in gewöhnlicher Weise [nach (3a)] verstärkt.

2. Die Elektrizitätsmenge q ladet die „*statische*" Gitterkapazität $C_0 = C_{fg} + C_{ga}$ auf, und die dadurch erzeugte Gitterspannungserhöhung wird nach (4) verstärkt, wobei die Röhre den scheinbaren Verstärkungsfaktor

$$\mu_\beta = \beta \mu \tag{6}$$

und den scheinbaren inneren Widerstand

$$R_\beta = \beta R_i \tag{7}$$

hat. (Die Steilheit S bleibt unverändert und $S R_\beta = \mu_\beta$ gilt noch.)

Da β nur von den statischen Kapazitäten und dem Verstärkungsfaktor abhängt, nicht aber (wie μ' und C_g) von der Anodenspannung, sind die Verstärkungsverhältnisse nach der zweiten Betrachtungsweise leichter zu überblicken.

Der nach (7) eingeführte innere Widerstand R_β hat bei einer Röhre mit freiem Gitter eine grundsätzliche Bedeutung. Eine Wechselspannung v_a an der Anode erzeugt eine Wechselspannung

$$v_g = v_a \frac{C_{ga}}{C_{fg} + C_{ga}}$$

am Gitter. Der Wechselstrom durch die Röhre wird also

$$i_a = \frac{v_a + \mu v_g}{R_i} = \frac{v_a}{R_i}\left(1 + \frac{\mu C_{ga}}{C_{fg} + C_{ga}}\right) = \frac{v_a}{\beta R_i} = \frac{v_a}{R_\beta}.$$

Wenn man den inneren Widerstand der Röhre bei freiem Gitter in gewöhnlicher Weise mit Wechselstrom mißt, bekommt man also R_β.

Bei einer experimentellen Untersuchung war $R_a = 0{,}5 \cdot 10^6\ \Omega$ und $\mu = 12$. Der innere Widerstand der Röhre bei Anodenströmen zwischen 10 und 50 μA wurde mit Wechselstrom von 500 Perioden gemessen (mit R_a verglichen). Das Verhältnis β zwischen dem Widerstand R_β bei freiem Gitter und dem Widerstand R_i bei geerdetem Gitter war innerhalb der Meßgenauigkeit konstant ($= 0{,}27$). Nach (5) ist

$$\frac{C_{ga}}{C_{fg}} = \frac{1-\beta}{(\mu+1)\beta - 1}, \tag{8}$$

so daß man das Verhältnis zwischen den Kapazitäten C_{ga} und C_{fg} aus einer solchen Messung berechnen kann.

Die Störungen beim Röhrenelektrometer. Die Grenze der Empfindlichkeit eines Röhrenverstärkers (Röhrenelektrometers) wird bekanntlich durch die Störungen gesetzt, die in der ersten Röhre erzeugt werden. Bei den gewöhnlichen Röhrenverstärkern, wo das erste Gitter durch einen Widerstand oder eine Selbstinduktion geerdet ist, ist die Größe der verschiedenen Störungen und die Mittel, sie so weit wie möglich zu beseitigen, von Johnson[1]), Llewellyn[2]), Pearson[3]) und anderen untersucht. Beim Röhrenelektrometer, wo das erste Gitter hoch isoliert ist, sind aber die Verhältnisse teilweise ganz andere. Obwohl das Gerät bei vielen Untersuchungen verwendet wird, scheint die Kenntnis der Störungen ziemlich mangelhaft zu sein. Da das Röhrenelektrometer das vielleicht wichtigste Instrument zum Nachweis und zur Messung kleiner Elektrizitätsmengen ist, soll hier ein Versuch gemacht werden, die wichtigsten Störungen zu analysieren.

Bei der Behandlung der Störungen wird natürlich vorausgesetzt, daß alle vermeidbaren Störungen, d. h. Störungen durch von außen kommende elektromagnetische Wellen, schlechte Anodenbatterien, lose Kontakte, mechanische Erschütterungen usw. schon weggeschafft sind. Wenn dies zutrifft, kann man bei einer Röhre mit freiem Gitter die folgenden Störungen theoretisch erwarten:

1. Schroteffekt im Gitterkreis.
2. Wärmegeräusch im Gitterkreis.
3. Schroteffekt im Anodenkreis.
4. Wärmegeräusch im Anodenkreis.

---

[1]) J. B. Johnson, Phys. Rev. **32**, 97, 1928. — [2]) F. B. Llewellyn, Proc. Inst. Radio Eng. **18**, 243, 1930. — [3]) G. L. Pearson, Physics **5**, 233, 1934.

5. Andere Störungen (durch Funkeleffekt, Ionisationsvorgänge in der Röhre, Sekundärelektronen usw.).

Der Schroteffekt rührt davon her, daß der elektrische Strom durch die Röhre aus Elementarteilchen besteht. Wenn nun jedes Teilchen von den anderen unabhängig emittiert wird, ist der Strom statistischen Schwankungen unterworfen, die als Schroteffekt bezeichnet werden. Wenn die Röhre sich in der ersten Stufe eines Verstärkers befindet, rufen die Stromschwankungen Spannungsschwankungen hervor, die verstärkt werden und endlich Schwankungen in dem Anodenstrom der letzten Röhre erzeugen. Nach den vielen theoretischen und experimentellen Untersuchungen über den Schroteffekt, ist das mittlere Schwankungsquadrat des Stromes durch das Meßgerät (gewöhnlich gleich dem Anodenstrom der letzten Röhre)

$$\overline{I^2} = \frac{1}{\pi} e i \int_0^\infty [Z(\omega) G(\omega)]^2 \, \mathrm{d}\omega. \tag{9}$$

Hier bedeutet ω die Winkelfrequenz, e die Ladung des Elektrons ($1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Coulomb), i die Stromstärke des Anoden- oder Gitterstromes, der den Schroteffekt erzeugt. $Z(\omega)$ bedeutet die Impedanz, die die Schwankungen von i in Spannungsschwankungen umwandelt, welche mit der Steilheit $G(\omega)$ multipliziert werden müssen, um die Schwankungen im Strom des Meßgeräts zu geben. $Z(\omega)\,G(\omega)$ ist also der Stromverstärkungsfaktor.

Das Wärmegeräusch wird durch die Brownsche Bewegung der Elektronen in den Widerständen erzeugt. Wenn $R(\omega)$ die reelle Widerstandskomponente der Impedanz $Z(\omega)$ ist, so kann man das mittlere Schwankungsquadrat des Stromes zum Meßgerät nach der Formel

$$\overline{I^2} = \frac{2}{\pi} k T \int_0^\infty R(\omega) [G(\omega)]^2 \, \mathrm{d}\omega \tag{10}$$

berechnen. Hier ist k die Boltzmannsche Konstante ($1{,}37 \cdot 10^{-23}$ Joule Grad^{-1}) und T die absolute Temperatur des Widerstandes.

Wenn zwei Ohmsche Widerstände R_1 und R_2 mit den Temperaturen T_1 und T_2 parallelgeschaltet sind, so ist nach Llewellyn

$$\overline{I^2} = \frac{2k}{\pi} \cdot \frac{R_1 R_2 (T_1 R_2 + T_2 R_1)}{(R_1 + R_2)^2} \int_0^\infty [G(\omega)]^2 \, \mathrm{d}\omega. \tag{11}$$

Wir wollen nun die verschiedenen Störungen an einer Röhre mit freiem Gitter näher untersuchen. Um die theoretischen Ergebnisse direkt ex-

perimentell prüfen zu können, machen wir alle Berechnungen für den früher beschriebenen Verstärker[1]). In diesem ist das Frequenzband [von dem ja nach (9) und (10) die Größe der Störungen abhängig ist] von einem Gitterkreis mit der Zeitkonstante $\tau = CR$ nach unten begrenzt. Um das Frequenzband auch nach oben zu begrenzen, schalten wir den aus Fig. 2 ersichtlichen Kreis der Anode der letzten Röhre an. Dieser Kreis hat die Zeitkonstante $\tau' = C'R'$. — Mit kleinen Veränderungen sind die Ergebnisse der Untersuchung auch auf solche Verstärker verwendbar, deren Frequenzbänder in anderer Weise gegeben sind.

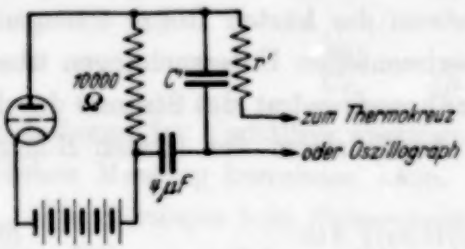


Fig. 2.

Die Störungen vom Gitterkreis. Wir wollen erst $G(\omega)$ für die Störungen im Gitterkreis der ersten Röhre berechnen. Wenn wir dem Gitter plötzlich eine Elektrizitätsmenge Δq zuführen, ändert sich die Gitterspannung um $\Delta V_g = \Delta q / C_g$. Ist τ' sehr klein und τ groß, ändert sich der Strom zum Meßinstrument um ΔI. Wir setzen $M = \Delta I / \Delta q$. Wenn nun τ und τ' beliebige Werte haben, so kann man leicht den Wechselstrom zum Meßinstrument berechnen, der von einer kleinen Wechselspannung am ersten Gitter erzeugt wird. Man findet dann

$$G_g(\omega) = C_g M \frac{\omega \tau}{(1 + \omega \tau)(1 + \omega \tau')}. \tag{12}$$

Ferner müssen wir die Impedanz $Z_g(\omega)$ des Gitterkreises berechnen. Da sowohl der äußere als auch der innere Gitterwiderstand in unserem Falle so hoch ist, daß die Zeitkonstante $C_g \cdot R_g > 1$ sec. wird (C_g = dynamische Gitterkapazität), so hat man für nicht zu kleine Frequenzen

$$Z_g(\omega) = \frac{1}{\omega C_g}. \tag{13}$$

Unter denselben Bedingungen ist

$$R_g(\omega) = \frac{R_g}{1 + \omega^2 C_g^2 R_g^2} = \frac{1}{R_g} \cdot \frac{1}{\omega^2 C_g^2}. \tag{14}$$

Wir haben also

$$\int_0^\infty [Z_g(\omega) G_g(\omega)]^2 \, d\omega = M^2 \tau \int_0^\infty \frac{\tau \, d\omega}{(1 + \omega \tau)^2 (1 + \omega \tau')^2} = M^2 \tau \varphi\left(\frac{\tau'}{\tau}\right), \tag{15}$$

[1]) H. Alfvén, ZS. f. Phys. **97**, 708, 1935.

wo

$$\varphi\left(\frac{\tau'}{\tau}\right) = \int_0^\infty \frac{\tau \, \mathrm{d}\omega}{(1+\omega\tau)^2 (1+\omega\tau')^2} = \tau\left[\frac{\tau+\tau'}{(\tau-\tau')^2} + \frac{2\tau\tau'}{(\tau-\tau')^3}\ln\frac{\tau'}{\tau}\right]$$

$$= \frac{\tau'}{\tau}\left[\frac{1}{3} + \frac{2}{4}\left(1-\frac{\tau'}{\tau}\right) + \frac{3}{5}\left(1-\frac{\tau'}{\tau}\right)^2 + \frac{4}{6}\left(1-\frac{\tau'}{\tau}\right)^3 + \cdots\right]. \quad (16)$$

φ ist $= 1$ für $\tau' = 0$, fällt bei wachsendem τ'/τ erst schnell, dann langsamer, und wird $= {}^1/_3$ für $\tau' = \tau$.

Ferner ist nach (12), (14) und (16):

$$\int_0^\infty R_g(\omega)\,[G_g(\omega)]^2 \, \mathrm{d}\omega = \frac{M^2}{R_g}\,\tau\,\varphi. \quad (17)$$

Der Schroteffekt im Gitterkreis. Der Gitterstrom setzt sich aus zwei entgegengesetzten Komponenten zusammen und, wenn die Röhre in „floating point" arbeitet, was ja fast immer bei Verstärkern dieser Art zutrifft, sind die beiden Komponenten einander gleich. Die eine besteht aus positiven Gasionen, die zum Gitter gezogen werden, aus Elektronen, die vom Gitter durch Photoeffekt usw. emittiert werden. Da alle solche Einzelvorgänge voneinander unabhängig sind, ist diese Komponente statistischen Schwankungen unterworfen, d. h. vom Schroteffekt begleitet.

Die zweite Komponente besteht aus Elektronen, die von dem Glühdraht und der ihn umgebenden Raumladung zum Gitter kommen. Nach Untersuchungen von Llewellyn und anderen wird nun der Schroteffekt durch Raumladung sehr verkleinert, da die Elektronen nicht mehr ganz regellos emittiert werden. Der Schroteffekt der zweiten Komponente ist also gegen den der ersten zu vernachlässigen.

Wenn deshalb i_g die eine Komponente des Gitterstromes ist, so können wir den Schroteffekt im Gitterkreis nach (9) und (15) berechnen:

$$\overline{I_1^2} = e\,i_g\,M^2\,\frac{\tau\,\varphi}{\pi}. \quad (18)$$

Das Wärmegeräusch im Gitterkreis. Das Gitter ist durch zwei Widerstände mit dem Glühfaden verbunden: dem äußeren Isolationswiderstand und dem inneren Gitterwiderstand der Röhre. Der Isolationswiderstand hat ungefähr Zimmertemperatur (T_0), aber als Temperatur des inneren Widerstandes ist die des Glühfadens (T_g) zu betrachten. Nun ist gewöhnlich bei Röhren, die in der ersten Stufe eines Röhrenelektrometers brauchbar sind, der Isolationswiderstand viel größer als der innere Widerstand. Wir können deshalb nach (10) und (17) das Wärmegeräusch des äußeren Wider-

standes gegen das des inneren Widerstandes vernachlässigen. Das Wärmegeräusch im Gitterkreis gibt also

$$\overline{I_2^2} = \frac{2kT_f}{R_g} M^2 \frac{\tau\varphi}{\pi}, \tag{19}$$

wo R_g den inneren Gitterwiderstand bedeutet. Die Störungen im Gitterkreis sind also insgesamt

$$\overline{I_g^2} = \overline{I_1^2} + \overline{I_2^2} = g M^2 \frac{\tau\varphi}{\pi}, \tag{20}$$

wo

$$g = e i_g + \frac{2kT_f}{R_g}. \tag{21}$$

Die Störungen vom Anodenkreis. Für diese Störungen ist $G(\omega)$ um die Verstärkung μ' der ersten Röhre kleiner. Wir haben also

$$G_a(\omega) = \frac{G_g(\omega)}{\mu'} = \frac{C_g M}{\mu'} \frac{\omega\tau}{(1+\omega\tau)(1+\omega\tau')}.$$

Für nicht zu große Frequenzen ist die Anodenimpedanz ein Ohmscher Widerstand:

$$Z_a = \frac{R_a R_\beta}{R_a + R_\beta}.$$

R_a ist der äußere Anodenwiderstand, R_β der nach (7) eingeführte innere Widerstand bei freiem Gitter. Wir haben also nach leichter Rechnung

$$\int_0^\infty [Z_a G_a(\omega)]^2 \, d\omega = \left[\frac{Z_a C_g M}{\mu'}\right]^2 \int_0^\infty \frac{\omega^2\tau^2 \, d\omega}{(1+\omega\tau)^2(1+\omega\tau')^2} = \left[\frac{Z_a C_g M}{\mu'}\right]^2 \frac{\varphi}{\tau'}, \tag{22}$$

wo φ durch (16) gegeben ist.

Der Schroteffekt im Anodenkreis kann nach (9) und (22) berechnet werden, unter der Voraussetzung, daß die Elektronen voneinander unabhängig emittiert werden. Durch die Raumladung wird aber der Schroteffekt stark herabgesetzt. Wir schreiben deshalb nach Llewellyn

$$\overline{I_3^2} = \varkappa e \left[\frac{R_a R_\beta}{R_a + R_\beta} \frac{C_g M}{\mu'}\right]^2 \frac{\varphi}{\pi\tau'}. \tag{23}$$

Hier ist $\varkappa = \left(\frac{\partial i_a}{\partial i_s}\right)^2 \cdot i_s$, wo i_a der Anodenstrom, i_s der Sättigungsstrom ist. $\varkappa$ ist von den Betriebsbedingungen der Röhre (Glühstrom und Anodenstrom) abhängig. Bei vollständiger Temperatursättigung soll $\varkappa = 0$ sein; da aber

die Enden des Glühdrahtes stets kalt sind, trifft dies wahrscheinlich nicht zu. Nun ist aber nach (3), (4) und (7)

$$\frac{C_g}{\mu'} = \frac{C_0}{\beta\,\mu}\,\frac{R_a + R_\beta}{R_a},$$

wo $C_0 = C_{fg} + C_{ga}$ ist. Wir bekommen also

$$\overline{I_g^2} = \varkappa e\,\frac{R_i^2}{\mu^2}\cdot C_0^2\,M^4\,\frac{\varphi}{\pi\tau'},$$

oder

$$\overline{I_g^2} = \frac{\varkappa e\,C_0^2}{S^2}\,M^2\,\frac{\varphi}{\pi\tau'}. \tag{24}$$

Das Wärmegeräusch im Anodenkreis setzt sich aus dem Geräusch im Anodenwiderstand R_a und demjenigen im inneren Widerstand R_β der Röhre zusammen und kann daher nach (11) berechnet werden. Wir setzen $R_1 = R_a$, $R_2 = R_\beta$, $T_1 = T_0$ (Zimmertemperatur) und $T_2 = T_f$ (Temperatur des Glühfadens). Mit Hilfe von (22) bekommen wir

$$\overline{I_4^2} = 2k\,T_f\left(1 + \frac{T_0}{T_f}\,\frac{R_\beta}{R_a}\right)\frac{R_\beta\,R_a^2}{(R_a + R_\beta)^2}\,\frac{C_g^2\,M^2}{\mu'^2}\,\frac{\varphi}{\pi\tau'}, \tag{25}$$

oder in derselben Weise wie früher

$$\overline{I_4^2} = \frac{2k\,T_f\,C_0^2}{S^2\,R_\beta}\left(1 + \frac{T_0}{T_f}\cdot\frac{R_\beta}{R_a}\right)M^2\,\frac{\varphi}{\pi\tau'}. \tag{26}$$

Gewöhnlich kann der Klammerinhalt gleich 1 gesetzt werden. Die Störungen vom Anodenkreis sind also insgesamt nach (23) und (25)

$$\overline{I_a^2} = [\varkappa e\,R_\beta^2 + 2k\,T_f\,R_\beta]\,\frac{R_a^2}{(R_a + R_\beta)^2}\,\frac{C_g^2\,M^2}{\mu'^2}\,\frac{\varphi}{\pi\tau'}, \tag{27}$$

oder nach (24) und (26)

$$\overline{I_a^2} = a\,M^2\,\frac{\varphi}{\pi\tau'}, \tag{28}$$

wo

$$a = \left(\varkappa e + \frac{2k\,T_f}{R_\beta}\right)\frac{C_0^2}{S^2}. \tag{28a}$$

Andere Störungen treten auch auf, aber ihre Amplitude dürfte gewöhnlich kleiner sein als die der oben erwähnten. Man hat z. B. einen Schroteffekt von Sekundärelektronen. Beim Gitter ist aber dieser Effekt sicherlich kleiner als die anderen Gitterstörungen, und da fast alle von der Anode kommenden Sekundärelektronen nach sehr kurzer Zeit zu ihr zurückkehren, dürfte man auch hier den Effekt vernachlässigen können.

Weiter gibt die Stoßionisation der Gasreste durch Elektronen ein Geräusch. Ballantine[1]) hat die Größe dieses Effekts bei verschiedenen Drucken usw. untersucht. In einer gut ausgepumpten Röhre scheint er jedoch gegen die anderen Störungen sehr klein zu sein. — Ferner hat man den Funkeleffekt. Dieser nimmt mit dem Anodenstrom stark ab, wächst aber bei abnehmender Frequenz. Bei den kleinen Anodenströmen, die aus anderen Gründen vorzuziehen sind, dürfte der Funkeleffekt kaum die Größe der anderen Störungen erreichen.

Experimentelles. Wir wollen die Formeln (21) und (28) experimentell prüfen. Deshalb müssen wir bei den Messungen die Anodenstörungen von den Gitterstörungen trennen. Die einfachste Weise scheint zu sein, die Gitterstörungen durch Erdung des Gitters wegzuschaffen. Man kann dann die Anodenstörungen allein messen und später die Gitterstörungen dadurch berechnen, daß man die Anodenstörungen von den gesamten Störungen abzieht.

Diese Methode ist leider unbrauchbar, weil durch Erdung des Gitters der innere Widerstand R_β in R_i übergeht, so daß die Anodenstörungen sich gleichzeitig verändern.

Da aber die Gitterstörungen und die Anodenstörungen in verschiedener Weise von den Zeitkonstanten τ und τ' der Kreise abhängen, ist es möglich, sie in der folgenden Weise zu trennen. Wenn man τ' verändert, aber τ (und alle anderen Größen) konstant hält, so verändert sich nach (20) und (28) der Gittereffekt als $\varphi(\tau'/\tau)$ und der Anodeneffekt als $1/\tau'\ \varphi(\tau'/\tau)$. Wenn also die ganze Störung $\overline{I^2} = \overline{I_g^2} + \overline{I_a^2}$ ist, und $\overline{I^2}/\varphi$ als Funktion von $1/\tau'$ abgesetzt wird, so muß man eine Gerade bekommen, deren Achsenschnittpunkt dem Gittereffekt und deren Neigung dem Anodeneffekt proportional ist.

Die Untersuchung ist mit dem früher beschriebenen Verstärker ausgeführt. Das Gitter der ersten Röhre (von dem Typus Radio-Micro) ist mit einer kleinen 4 mm tiefen Ionisationskammer verbunden, in welcher der Druck verändert werden kann. Durch diese Ionisationskammer kann man mit α-Strahlen die Ladungsempfindlichkeit des Verstärkers eichen. Die Zeitkonstante des „differentiierenden Kreises" ist durch Vergrößerung des Kondensators auf $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ sec erhöht. An dem aus Fig. 2 ersichtlichen Kreis bei der letzten Röhre ist ein Thermokreuz geschaltet, das mit einem empfindlichen Galvanometer in Verbindung steht. 10^{-4} Amp. durch das Thermokreuz geschickt gibt einen Galvanometerausschlag von 51 mm. Die Galvanometerausschläge sind ja dem mittleren Schwankungsquadrat $\overline{I^2}$

[1]) S. Ballantine, Physics **4**, 294, 1933.

direkt proportional. Der Widerstand r' (den Thermokreuzwiderstand einbegriffen) beträgt 1250 Ω. Mit diesem Widerstand ist der innere Widerstand der Röhre (1700 Ω) parallelgeschaltet, so daß der resultierende Widerstand $R' = 720\ \Omega$ wird. Die Kapazität C' ist 0,1, 0,2 oder $1{,}1 \cdot 10^{-6}$ F, so daß $\tau' = 0{,}072$, 0,14 oder $0{,}79 \cdot 10^{-3}$ sec wird. Die entsprechenden Werte von q sind 0,84, 0,77 und 0,49.

Die Galvanometerausschläge sind gegen mechanische Erschütterungen und elektrische und akustische Störungen sehr empfindlich. Wenn aber die Messungen nachts ausgeführt werden, sind sie gut reproduzierbar. Bei jedem der drei verschiedenen Werte von τ' wurde die Anodenspannung der ersten Röhre von 0 bis 66 Volt verändert. Infolge des Spannungsabfalls im Anodenwiderstand (500 + 50 kΩ) variiert dann die wirkliche Anodenspannung bis etwa 30 Volt und der Anodenstrom bis etwa 60 μA. Die

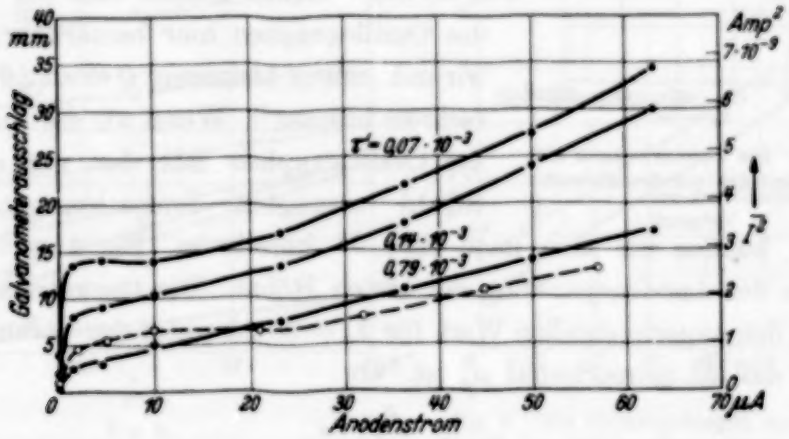


Fig. 3. Die Störungen als Funktion des Anodenstromes der ersten Röhre bei verschiedenen Frequenzen. —·— das Gitter frei: – – ∘ – – das Gitter geerdet. ($\tau' = 0{,}79 \cdot 10^{-3}$ sec.)

Gitterspannung der Röhre ist stets die des „floating point", und die Glühspannung ist 2 Volt (beträchtlich unterhalb des normalen Wertes). Fig. 3 zeigt die Galvanometerausschläge (und also das mittlere Schwankungsquadrat $\overline{I^2}$) als Funktion des Anodenstroms durch die erste Röhre.

Um die experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Formeln vergleichen zu können, müssen wir erst M messen. Wenn τ sehr groß und τ' sehr klein ist, so ist nach der Definition $M = \Delta I/\Delta q$, d. h. gleich dem Verhältnis zwischen der Veränderung ΔI des Stromes I und der dem ersten Gitter zugeführten Ladung Δq. Wenn nun τ nicht sehr groß ist und man eine Ladung Δq momentan dem Gitter zuführt, so ändert sich der Strom I augenblicklich um $\Delta I = M \Delta q$, fällt aber dann exponentiell mit der Zeit-

konstante τ. Ist τ' nicht mehr sehr klein, so wächst der Strom I nicht momentan und der Maximalwert ΔI_{max} des Ausschlages wird kleiner:

$$\Delta I_{max} = \vartheta M \Delta q. \tag{29}$$

Nach leichter Rechnung finden wir

$$\vartheta = \left(\frac{\tau'}{\tau}\right)^{\frac{\tau'}{\tau - \tau'}}. \tag{30}$$

Um M zu bestimmen, wurden α-Strahlen von Po in die Ionisationskammer geschossen. Bei einem Druck von 70 mm in der Kammer geben diese 1400 Ionenpaare, so daß die dem Gitter zugeführte Elektrizitätsmenge $\Delta q = 1400 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19} = 2{,}25 \cdot 10^{-16}$ Coulomb beträgt. Das Thermokreuz wurde durch den Oszillographen ersetzt und τ' wurde gleich $0{,}55 \cdot 10^{-3}$ sec gemacht. Dabei ist $\vartheta = 0{,}60$. Leider macht sich die Trägheit des Oszillographen hier bemerkbar, so daß wir mit einem kleineren ϑ-Wert ($\vartheta = 0{,}45$) rechnen müssen[1]). Wenn wir die Ausschläge des Oszillographen mit der von einem α-Strahl erzeugten Ionisationsmenge vergleichen, können wir also nach (29) M berechnen. Fig. 4 gibt M als Funktion der Anodenspannung der ersten Röhre. Die theoretische Kurve ist durch den experimentellen Wert für $I_a = 38\,\mu$A unter der Voraussetzung gezogen, daß M proportional μ'_β ist, wo

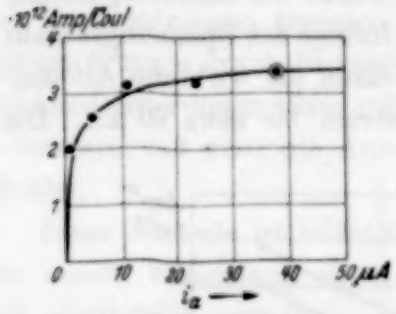


Fig. 4. Die Verstärkung M als Funktion des Anodenstromes.

$$\mu'_\beta = \frac{\beta \mu R_a}{R_a + R_\beta}$$

ist. β ist nach der in der Einleitung beschriebenen Methode (Vergleichung von R_β und R_i) zu 0,27 gemessen.

Berechnung der Gitterstörungen. Wenn wir die gemessenen Werte von I durch φ dividieren, so erhalten wir die in Fig. 5 als Funktion von $1/\tau'$ eingezeichneten Werte. Wie theoretisch zu erwarten ist, liegen die Punkte auf geraden Linien. Wenn wir diese bis zu $1/\tau' = 0$ extrapolieren, gehen die Anodenstörungen, die ja $1/\tau'$ proportional sind, gegen Null. Der Wert für $1/\tau' = 0$ ist also $= \overline{I_g^2}/\varphi$. Wenn wir dies durch $e M^2 \tau/\pi$ dividieren (wobei M aus Fig. 4 zu nehmen ist), so erhalten wir nach (20) den Wert

[1]) Eine spätere Messung macht wahrscheinlich, daß dieser Wert und also auch die experimentellen Werte in Fig. 6 und 8 ein wenig zu klein sind. Bei Messungen dieser Art, die ja doch nur sehr approximativ sein können, ist die eventuelle Korrektion ohne Bedeutung.

von g/e. In Fig. 6 sind die so berechneten Werte als Funktion des Anodenstroms aufgetragen. (Eine Voraussetzung der verwendeten Methode ist, daß der Verstärker alle Frequenzen in gleicher Weise verstärken soll. Da der benutzte Verstärker die höheren Frequenzen voraussichtlich weniger verstärkt, kann man erwarten, daß die Gitterstörungen vielleicht ein wenig zu groß, die Anodenstörungen dagegen ein wenig zu klein herauskommen werden.)

Wir können aber auch g theoretisch [aus der Formel (21)] berechnen, wenn wir die Abhängigkeit des Gitterstromes von dem Anodenstrom kennen.

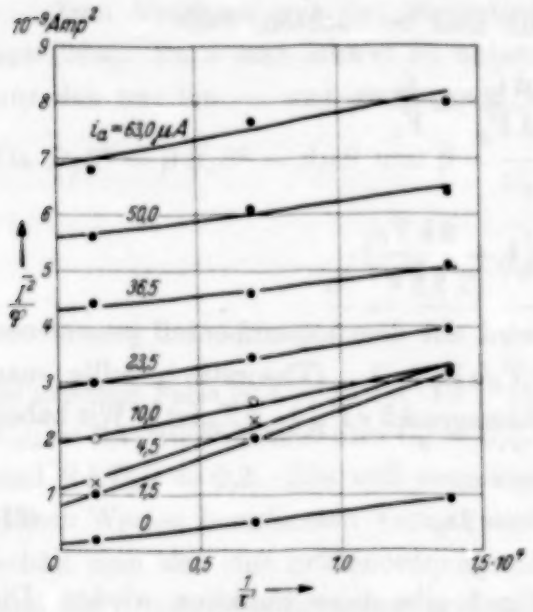


Fig. 5.

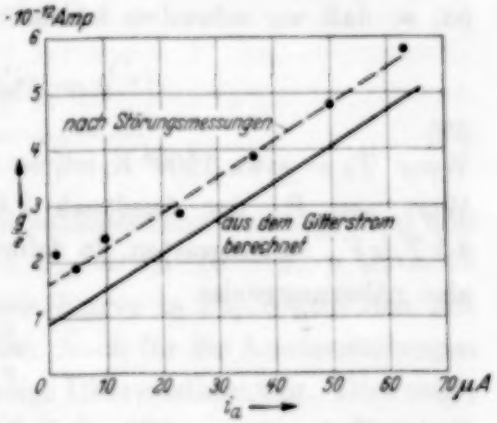


Fig. 6. Die Gitterstörungen als Funktion des Anodenstromes.

Der Gitterstrom wurde deshalb in der folgenden Weise gemessen: An die Anode der Röhre wurden 36 Volt direkt (ohne Anodenwiderstand) angelegt. Ein Kondensator von 100 cm wurde zwischen das Gitter und den Glühdraht geschaltet. Einen Augenblick wurde das Gitter mit einer so großen negativen Spannung verbunden, daß der Anodenstrom ganz abgedrosselt wurde. Der Gitterstrom, der die Gitterkapazität dann langsam entlädt, kann nun in der Weise bestimmt werden, daß man die zeitliche Veränderung des Anodenstromes beobachtet und mit Kenntnis der Steilheit die Gitterspannungsänderung berechnet. In Fig. 7 ist aber der so gemessene Gitterstrom als Funktion des Anodenstromes aufgetragen.

Man sieht, daß die positive Komponente i_g des Gitterstromes sich aus einem konstanten Teil (vom Photoeffekt, vielleicht auch ungenügender Isolation usw. herrührend) und einem i_a proportionalem Teil (von Ionisation

durch Elektronenstoß usw. herrührend) zusammensetzt. Die negative Komponente i_g'' läßt sich durch das „Anlaufstromgesetz" ausdrücken:

$$i_g'' = A\, e^{\frac{V_g}{V_T}},$$

wo V_g die Gitterspannung, A und V_T Konstante sind. V_T ist die „Temperaturspannung" und soll nach Schätzungen der Kathodentemperatur etwa 0,1 Volt sein. Die Messung des Gitterstromverlaufs gibt aber etwa 0,2 Volt, was vielleicht durch die störende Wirkung des Spannungsabfalls am Glühdraht zu erklären ist.

Bei der Berechnung von g muß man beobachten, daß

$$\frac{1}{R_g} \approx \frac{\mathrm{d}\, i_g''}{\mathrm{d}\, V_g} = \frac{i_g}{V_T}$$

ist, so daß wir schreiben können:

$$g = e\, i_g \left(1 + \frac{2\, k\, T_f}{e\, V_T}\right).$$

Wenn T_f = etwa 1200^0 K ist, so wird mit dem experimentell gemessenen Wert von V_T der Ausdruck $2\, k\, T_f / e\, V_T \approx 1$. (Theoretisch sollte man $2\, k\, T_f / e\, V_T = 2$ erwarten, da definitionsgemäß $e\, V_T = k\, T_f$ ist.) Wir haben also näherungsweise

$$\frac{g}{e} = 2\, i_g. \tag{31}$$

Die voll ausgezogene Gerade in Fig. 6 gibt diese Funktion wieder. Die Übereinstimmung mit dem aus den Störungsmessungen berechneten Verlauf

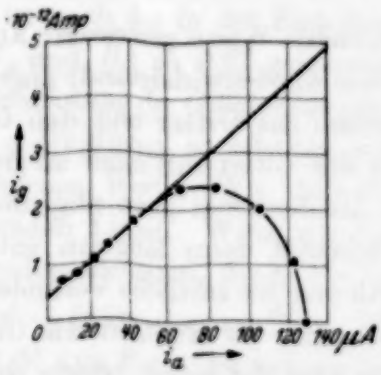


Fig. 7. Der Gitterstrom als Funktion des Anodenstromes.

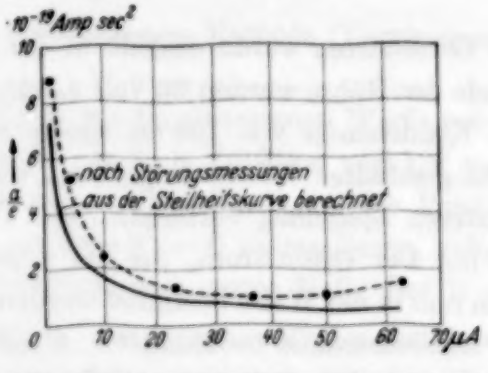


Fig. 8. Die Anodenstörungen als Funktion des Anodenstromes.

von g/e ist als befriedigend zu bezeichnen. Man kann ja bei Messungen dieser Art nur eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung erwarten.

Berechnung der Anodenstörungen. Wie schon früher erwähnt ist, kann man die Neigung der Geraden in Fig. 5 als ein Maß der Anodenstörungen betrachten. Wir können nach (28) schreiben:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\frac{1}{\tau'}}\left(\frac{\overline{I^2}}{\varphi}\right) = \frac{a M^2}{\pi}.$$

Wenn wir die Ableitung der Geraden in Fig. 5 durch eM^2/π dividieren, erhalten wir die in Fig. 8 eingezeichneten Werte von a/e.

Zum Vergleich mit den theoretischen Ergebnissen berechnen wir a aus (28a). Da $\varkappa$ eine schwer zu untersuchende Funktion ist, können wir nur den zweiten — und ganz gewiß wichtigsten — Term a' berechnen. Da $R_\beta S^2 = \beta R_i S^2 = \beta \mu S$ und $\beta = \dfrac{C_0}{C_0 + \mu C_{ga}}$ ist, so bekommen wir

$$\frac{a'}{e} = \frac{2kT_f}{e}\,\frac{C_0\left(C_{ga} + \dfrac{C_0}{\mu}\right)}{S}. \tag{32}$$

In unserem Falle ist $C_{fg} = 7{,}4 \cdot 10^{-12}$ (Ionisationskamm einbegriffen) und $C_{ga} = 2{,}1 \cdot 10^{-12}$ F und also $C_0 = C_{fg} + C_{ga} = 9{,}5 \cdot 10^{-12}$ F. μ ist $= 12$ und $2kT_f/e = 0{,}2$. Die voll ausgezogene Kurve in Fig. 8 gibt den mit diesen Werten berechneten Verlauf wieder. Auch für die Anodenstörungen erhält man also eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung. Dies zeigt, daß die Anodenstörungen zum größten Teil aus Wärmegeräusch bestehen. Der kleine Anstieg der Kurve für die größten Anodenströme dürfte jedoch vom Schroteffekt herrühren (vgl. die Verhältnisse bei geerdetem Gitter!)

Wenn man das Gitter erdet und also die Gitterstörungen wegnimmt, könnte man erwarten, daß die Kurven in Fig. 3 sinken würden. Dies trifft aber nicht zu. Bei z. B. einem Anodenstrom von 57 μA und $\tau' = 0{,}14 \cdot 10^{-3}$ sec steigt der Galvanometerausschlag bei Erdung des Gitters auf etwa das Dreifache. Nach (27) ist dies auch nicht überraschend, denn die Anodenstörungen müssen ja beträchtlich vergrößert werden, wenn $R_\beta = \beta \cdot R_i = 0{,}27 \cdot R_i$ mit dem viel größeren R_i vertauscht wird.

Die Abhängigkeit der Störungen von dem Anodenstrom bei geerdetem Gitter (mit — 1,5 Volt verbunden) ist aus der gestrichelten Kurve in Fig. 3 ersichtlich. τ' war $0{,}72 \cdot 10^{-3}$ sec. (Die Übereinstimmung dieser Kurve mit der entsprechenden mit freiem Gitter gemessenen Kurve, die ja doch hauptsächlich von Gitterstörungen herrührt, ist nur Zufall. Dies ist

unter anderem daraus ersichtlich, daß für kleinere Werte von τ' die Kurven mit geerdetem Gitter vielmal höher als die Kurven mit freiem Gitter verlaufen.)

Nach (27) soll $\frac{\varkappa e R_i^2 + 2kT_f R_i}{(R_a + R_i)^2}$ den Verlauf der Störungskurve bei geerdetem Gitter wiedergeben, da ja $C_g M/\mu'$ (= Verstärkung der letzten drei Röhren) konstant ist. Da R_i bei zunehmendem Anodenstrom sinkt, muß der Anstieg der experimentellen Kurve dadurch erklärt werden, daß $\varkappa$ (und also der Schroteffekt) durch abnehmende Temperatursättigung stark wächst. (Bei der ganzen Untersuchung ist ja der Glühstrom beträchtlich unterhalb des normalen.) Bei großem Anodenstrom verminderten sich demgemäß auch die Störungen, wenn der Glühstrom erhöht wird, was aber bei freiem Gitter nicht merkbar zutrifft.

Wenn also bei geerdetem Gitter der Schroteffekt im Anodenstrom die vielleicht wichtigste Störung ist — wenigstens bei großen Anodenströmen —, sinkt er sehr stark wenn das Gitter frei wird. Ist $\beta = 0{,}27$ und $R_i = 0{,}5\ R_a$, so ist der Schroteffekt bei freiem Gitter

$$\frac{R_\beta^2}{(R_a + R_\beta)^2} = \frac{\beta^2 R_i^2}{(R_a + \beta R_i)^2} = 0{,}014,$$

bei geerdetem Gitter dagegen

$$\frac{R_i^2}{(R_a + R_i)^2} = 0{,}11$$

proportional. Der Schroteffekt sinkt also in diesem Falle auf 13 %, wenn das Gitter frei wird. Unter denselben Umständen sinkt das Wärmegeräusch auf 47 %. Bei freiem Gitter dominiert also gewöhnlich das Wärmegeräusch.

Die Ladungsempfindlichkeit. Wenn eine Elektrizitätsmenge Δq dem Gitter plötzlich zugeführt wird, erleidet nach (29) das Meßinstrument einen Ausschlag $\Delta I = \vartheta M \Delta q$. Der Strom I ist aber gleichzeitig Schwankungen unterworfen, deren mittleres Quadrat $\overline{I^2}$ wir berechnet und gemessen haben. Bei Messungen von ΔI macht man deshalb einen Fehler, dessen mittleres Quadrat gleich $\overline{I^2}$ ist. Dies entspricht einem Fehler in Δq, dessen mittleres Quadrat

$$\overline{q^2} = \frac{\overline{I^2}}{\vartheta^2 M^2} \tag{33}$$

ist. Wenn wir $\overline{q^2} = e^2 \overline{n^2}$ setzen, so ist n die Zahl der Elektronen, um welche die Ladung unsicher ist, *n oder q ist also ein Maß der Ladungsempfindlichkeit des Röhrenelektrometers.* Wir finden nach (20), (28) und (29)

$$\overline{q^2} = e^2 \overline{n^2} = \left(g\tau + \frac{a}{\tau'}\right) \frac{\varphi}{\pi \vartheta^2}. \tag{34}$$

Da sich φ für die benutzten τ- und τ'-Werte sehr wenig von ϑ unterscheidet, können wir $\varphi \approx \vartheta$ setzen und haben

$$\overline{q^2} = e^2 \overline{n^2} = \frac{1}{\pi \vartheta}\left(g\tau + \frac{a}{\tau'}\right). \tag{35}$$

Diese Formel gibt also das mittlere Fehlerquadrat $\overline{q^2}$ bei einer Ladungsmessung als Funktion der Gitterstörungen g und der Anodenstörungen a. τ und τ' sind die Zeitkonstanten der beiden frequenzbestimmenden Kreise und ϑ ist durch (30) gegeben. Der Verlauf von g ist aus Fig. 6 ersichtlich (gestrichelte Kurve experimentell, voll ausgezogene Kurve theoretisch), und a ist in derselben Weise in Fig. 8 gegeben.

Bei gegebenen Werten von g und a ist $\overline{q^2}$ ein Minimum, wenn

$$\tau = \tau' = \sqrt{\frac{a}{g}}$$

ist. Dann wird

$$\overline{q^2_{\min}} = 1{,}7\sqrt{g\,a}. \tag{36}$$

Da bei steigendem Anodenstrom a fällt und g wächst, geht $g\tau + a/\tau'$ durch ein Minimum, das aber nicht sehr scharf ist.

Man sieht leicht, daß bei einem Verstärker für kleine Frequenzen ($\tau\tau'$ groß) die Gitterstörungen gewöhnlich überwiegen. Es ist deshalb vorteilhaft, mit einem sehr kleinen Anodenstrom (einige μA) zu arbeiten. Bei höheren Frequenzen dagegen ($\tau\tau'$ klein) haben die Anodenstörungen die größte Bedeutung und man muß zu einem größeren Anodenstrom übergehen. Man bemerkt dies, wenn man den Anodenstrom so gewählt hat, daß die α-Teilchen im Telephon am besten hörbar sind und darauf den Oszillographen einschaltet. Der optimale Anodenstrom liegt dann beträchtlich niedriger, weil der Oszillograph für kleinere Frequenzen als das Telephon empfindlich ist.

Um die Ladungsempfindlichkeit des hier benutzten Verstärkers zu berechnen, brauchen wir nur in (34) die Werte von $\overline{I^2}$ aus Fig. 3 und denjenigen vom M aus Fig. 4 einzusetzen. Wir erhalten dann nach (33) für $\tau' = 0{,}79 \cdot 10^{-3}$ und $I_a = 3$ μA:

$$\overline{q^2} = \frac{0{,}6 \cdot 10^{-9}}{(0{,}45 \cdot 2{,}3 \cdot 10^{12})^2} = 5{,}6 \cdot 10^{-34}\ \text{Coul}^2.$$

Die Unsicherheit der Ladungsbestimmung ist also $q = 2{,}4 \cdot 10^{-17}$ Coulomb oder etwa 150 *Elektronen*[1]). Um zu prüfen, ob die Anordnung wirklich

[1]) In einer Note einer früheren Arbeit ist die Ladungsschwankung zu unterhalb 100 Elektronen angegeben. Dies rührt von einer Rechnung her, in der $\overline{q^2} = \overline{I^2}/M^2$ gesetzt wurde. Es dürfte aber richtiger sein, die endliche Einstelldauer in Betracht zu ziehen, d. h. ϑ einzuführen.

eine Ladungsmessung von dieser Genauigkeit zuläßt, wurde ein Oszillogramm von etwa 20 α-Teilchen aufgenommen. Dabei war $\tau' = 0{,}55 \cdot 10^{-3}$ sec und $i_a = 10\ \mu$A. Jedes α-Teilchen erzeugte im Mittel 1400 Ionen in der Kammer. Die Abweichungen δ der Einzelausschläge vom Mittelwert wurden quadriert. Der mittlere Fehler ($= \sqrt{\overline{\delta^2}}$) stimmte mit dem theoretisch berechneten Wert ziemlich gut überein.

Die in dieser Untersuchung benutzte Eingangsröhre ist sicherlich nicht die bestmögliche, auch sind die Zeitkonstanten des Verstärkers nicht optimal gewählt. Es ist deshalb gewiß möglich, die Empfindlichkeit noch weiter zu erhöhen. Bei der Wahl der ersten Röhre sind die ausschlaggebenden Eigenschaften:

1. Kleiner Gitterstrom und gute Gitterisolation, damit die Gitterstörungen klein bleiben.

2. Große Steilheit und kleine (statische) Gitter-Erde- und Gitter-Anode-Kapazitäten, um die Anodenstörungen klein zu machen. Da alle diese Größen nur mit dem Exponent $^1/_4$ in den Ausdruck der Ladungsschwankung eingehen, ist der Weg zur Erhöhung der Empfindlichkeit ziemlich mühsam. — Der Verstärkungsfaktor (oder Durchgriff) ist nicht von größerer Bedeutung.

Aus den Daten von sogenannten Elektrometerröhren findet man bei einer Steilheit $S \sim 5 \cdot 10^{-5}$ Amp./Volt einen Gitterstrom $i_g \sim 3 \cdot 10^{-15}$ Amp. Wenn $C_0 = 5 \cdot 10^{-12}$ und $C_{ga} = 1{,}5 \cdot 10^{-12}$ F, so erhält man

$$\frac{a}{e} = \frac{2kT_f}{e} \frac{C_0\left(C_{ga} + \frac{C_0}{\mu}\right)}{S} \sim 0{,}1 \frac{5 \cdot 6{,}5 \cdot 10^{-24}}{5 \cdot 10^{-5}} = 6{,}5 \cdot 10^{-20}$$

und

$$\frac{g}{e} = 2 i_g = 6 \cdot 10^{-15}.$$

Nach (36) finden wir dann, daß die theoretische Grenze der Ladungsschwankung in diesem Falle nur etwa 15 Elektronen ist!

Zusammenfassung. Die Grenze der Ladungsempfindlichkeit eines Röhrenverstärkers wird durch Störungen von den Gitter- und Anodenkreisen der ersten Röhre bedingt. Da die Gitterimpedanz kapazitiv ist, sind die Gitterstörungen bei kleinen Frequenzen am größten; die Anodenstörungen sind dagegen bei allen Frequenzen gleich.

Infolge der verschiedenen Frequenzabhängigkeit können die Gitter- und Anodenstörungen voneinander getrennt werden. Die experimentell gemessenen Störungen werden mit den theoretisch berechneten verglichen (Fig. 6 und 8).

Die Gitterstörungen bestehen aus Schroteffekt im Gitterstrom und aus Wärmegeräusch im inneren Gitter-Kathoden-Widerstand. Diese beiden Effekte haben ungefähr dieselbe Größe.

Die Anodenstörungen bei einer Röhre mit freiem Gitter sind viel kleiner als die Störungen bei geerdetem Gitter, weil der innere Widerstand viel kleiner ist. Die Störungen rühren fast nur von dem Wärmegeräusch her. Der Schroteffekt wird durch den verminderten Widerstand sehr viel verkleinert.

Wächst der Anodenstrom, so werden die Gitterstörungen größer, die Anodenstörungen dagegen kleiner. Die Gesamtstörungen gehen durch ein Minimum.

Wenn die Störungen in Ladungsschwankungen umgerechnet werden, findet man, daß die Gitterstörungen fast nur von der Größe des Gitterstromes, die Anodenstörungen dagegen von den Gitterkapazitäten und von der Steilheit der Röhre abhängen. (Außerdem bestimmt ja das Frequenzband des Verstärkers die Größe der Störungen.)

Bei Messung einer Elektrizitätsmenge, die dem Gitter momentan zugeführt wird, ist der mittlere Fehler durch die Störungen gegeben. Mit dem benutzten Verstärker betrug der mittlere Fehler einer einzelnen Ladungsmessung etwa 150 Elektronen ($= 2{,}4 \cdot 10^{-17}$ Coulomb).

Über die ultraweichen X-Absorptionskanten aus der Emulsion der photographischen Platten und aus den Sensibilisatoren.

Von **J. M. Bačkovský** und **V. Dolejšek** in Prag.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Dezember 1935.)

Die umgekehrten Absorptionskanten und zwar die L_{II-III}-Kanten von Kalium, Chlor, Calcium, die M_{IV-V}-Kanten von Silber und Brom sind mit Hilfe des Ionenrohres für niedrige Spannungen erhalten worden. Ähnlich wie bei den höheren Elementen sind für die M_{IV-V}-Kanten Abweichungen zwischen den berechneten und beobachteten Werten bei Silber festgestellt und diskutiert. Die Existenz der normalen L_{II-III}-Absorptionskante des SiO_2, welche Siegbahn und Magnusson aus dem Glasgitter gefunden haben, ist bestätigt worden.

Im Gebiet der mittleren und kürzeren Wellenlängen der Röntgenstrahlen wurden bisher die umgekehrten Absorptionskanten des Silbers und Broms gefunden. Im langwelligen Gebiet liegen die M- und N-Kanten dieser Elemente. Es ist natürlich, daß, solange keine Unregelmäßigkeiten auftreten, die Haupt-M-Kanten dieser Elemente (das ist die M_V-Kanten) in erster Reihe zu erwarten sind.

Aus den Ergebnissen, die die verschiedenen Autoren erhalten haben, ersieht man, daß bei der Identifikation der in diesem Gebiet gefundenen Kanten große Schwierigkeiten auftreten. Dolejšek und Janíček[1]) haben eine umgekehrte Absorptionskante erhalten, die mit dem energetischen Wert Ag N_I übereinstimmte. Auf der Stelle, die dem Werte Ag M_{IV-V} entspricht, trat nach deren Arbeit keine Absorptionskante auf. In derselben Zeit haben Prins und Takens[2]) eine umgekehrte Absorptionskante gefunden, von der man mit Bestimmtheit sagen kann, daß sie dem Silber angehört. Wie aber aus ihrer zweiten Arbeit erhellt, entspricht der von ihnen angegebene energetische Wert der Absorptionskante des Silbers nicht dem Werte Ag M_{IV-V}, sondern man muß die kurzwellige Seite der weißen Linie als Ag M_{IV-V} klassifizieren. Wie Dolejšek und Janíček an einigen neu gefundenen Werten der umgekehrten Absorptionskanten gezeigt haben[3]), sind die Schwierigkeiten bei der Identifizierung der M_V-Kanten hauptsächlich dadurch verursacht, daß zwischen den berechneten und gemessenen Werten der M-Kanten Differenzen entstehen, die für die

---

[1]) V. Dolejšek u. B. Janíček, Nature **132**, 443, 1933. — [2]) J. A. Prins u. A. J. Takens, ZS. f. Phys. **84**, 65, 1933; Physica **1**, 1174, 1934. — [3]) V. Dolejšek u. B. Janíček, Čas. J. M. Fys. im Druck.

höheren Elemente für die M_V-Kanten gefunden wurden und deren Größe in diesem Gebiet im voraus nicht zu bestimmen ist. Die Differenz, die Dolejšek und Janíček bei dem energetischen Vergleich gefunden haben, hatte denselben Sinn wie die Differenzen bei den höheren Elementen. Es gelang ihnen nicht, einige der von ihnen erhaltenen Absorptionskanten zu klassifizieren. Wie Siegbahn und Magnusson[1]) in dieser Zeitschrift publiziert haben, haben sie in der Arbeit mit einem Konkavgitter einige Absorptionslinien und Kanten gefunden, die verschiedenen Spektrogrammen gemeinsam waren. Die ausgeprägteste dieser Absorptionslinien wurde von Siegbahn und Magnusson auf Grund des Vergleiches der energetischen Werte als Ag N_I- oder als L_{III}-Absorption von Silizium (aus dem Gitter) klassifiziert. Für die anderen der oben erwähnten von Siegbahn und Magnusson gefundenen Absorptionslinien ist keine Klassifikation angegeben worden.

Wir wollen in der vorliegenden Arbeit zeigen, daß das Auftreten anderer als der nach dem bisher gesagten in erster Reihe zu erwartenden Absorptionskanten dadurch zu erklären ist, daß wegen der großen Absorptionsfestigkeit der langwelligen Röntgenstrahlen, außer den Absorptionskanten von Silber und Brom auch die Absorptionskanten von Elementen, die in sehr geringen Mengen in der Emulsion der photographischen Platten enthalten sind, auftreten können und außerdem können auch die Kanten der Elemente aus den Sensibilisatoren auftreten. Daher ist es auch nicht verwunderlich, daß die umgekehrten Absorptionskanten dieser Elemente im kurzwelligen Röntgenspektralgebiet nicht gefunden wurden.

Als Beispiel des eben gesagten wollen wir zuerst unsere Ergebnisse über die L_{III}-Kante des Kaliums aufführen.

Wie wir vor kurzem in der Nature[2]) veröffentlicht haben, haben wir auf einigen unserer Spektrogramme eine umgekehrte Absorptionskante bei 42,1 Å beobachtet. Diese Absorptionskante erschien auf einigen Spektrogrammen als eine weiße Linie, die aber nicht mit allen Platten erhalten wurde. Eine Andeutung dieser Absorptionskante haben wir schon früher beobachtet, aber es war nicht möglich, sie mit Sicherheit zu identifizieren. Besonders deutlich haben wir diese Absorptionskante (in zwei Ordnungen) aus den für das ultraviolette Licht sensibilisierten photographischen Platten Kodak-Eastman[3]) erhalten.

---

[1]) M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **88**, 559, 1934. — [2]) J. M. Bačkovský u. V. Dolejšek, Nature **136**, 836, 1935. — [3]) Bei der Arbeit mit diesen oder mit Schumann-Platten in unserem Spektrographen mit Plangitter in Verbindung mit dem Ionenrohr wirkte immer eine allgemeine Schwärzung der

Auf der Aufnahme Nr. 1 geben wir die erwähnte Absorptionskante wieder. Wie aus der Figur zu ersehen ist, tritt sie dort in der ersten und zweiten Ordnung als eine weiße Linie auf. Das Auftreten der weißen Linie ist durch gleichzeitiges Auftreten einer normalen und einer umgekehrten Absorptionskante verursacht. Die normale Absorptionskante auf der langwelligen Seite der weißen Linie ist die K-Kohleabsorption. Die mikrophotometrische Kurve dieser Aufnahme mit Kaliumabsorptionskante ist in der Fig. 2a dargestellt.

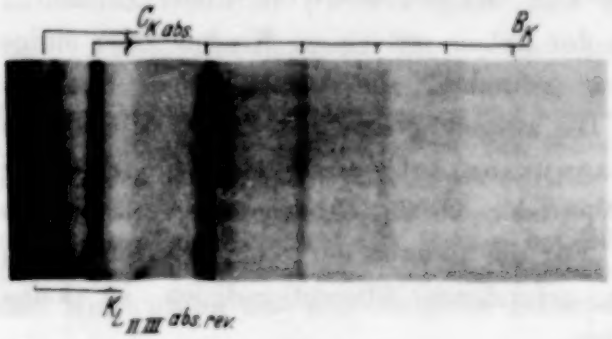


Fig. 1.

Da diese Absorptionskante eine ausgesprochene *umgekehrte* Absorptionskante ist, ist es nötig, sie nur dem Elemente der photographischen Emulsion zuzuschreiben. Der energetische Wert dieser Kante stimmt mit keinem energetischen Wert der Elemente Brom und Silber, von denen bisher, wie wir angegeben haben, als einzigen Elementen die umgekehrten Absorptionskanten bekannt sind, überein. So ist es nötig, die energetischen Werte der anderen Elemente, welche in der Emulsion der photographischen Platte vorkommen können, in Betracht zu ziehen. Aus allen diesen Elementen kommt bei dem energetischen Vergleich nur die Absorptionskante des Kaliums in Frage. Die L_{III}-Absorptionskante des Kaliums hat den energetischen Wert $r/R = 21{,}5$, L_{II} den Wert $r/R = 21{,}7$. Wenn wir diese Werte mit dem gemessenen Werte 21,6 vergleichen, wird es klar, daß die Werte gut übereinstimmen. Diese Identifizierung kann auf den ersten Blick als zu unsicher erscheinen, da bisher niemals eine Absorptionskante des Kaliums beobachtet wurde. Wie wir aber weiter zeigen werden, finden sich wirklich in der Emulsion oder auf der Oberfläche (im Sensibilisator) der photographischen Platten genügende Mengen Kaliums, um einen Absorptionssprung entstehen zu lassen. Aus den Tabellen von Jönsson[1]) für den Elektronenabsorptionskoeffizient kann man durch nahe Extrapolation berechnen, welche ungefähre Kaliummenge in den oberflächlichen Schichten der Emulsion nötig ist, damit der Optimalabsorptionssprung

Platten störend. Als Ursache zeigte sich eine langsame korpuskulare Strahlung, die auf die photographische Platte in der Richtung vom Gitter auffiel. Diesen störenden Effekt gelang es uns mit Hilfe eines Magnetfeldes im Spektrographen zu beseitigen.

[1]) E. Jönsson, Dissertation Upsala 1928.

auftritt. Es ergibt sich, daß die Dicke der Absorptionsschicht für die Optimalabsorption 1,1 μ ist, was 0,1 mg/cm² entspricht. Die Anwesenheit des Kaliums in unseren Platten hat Brdička[1]) durch die polarographische Analyse festgestellt. (Siehe Fig. 2b, wo drei polarographische Kurven die Konzentration des Kaliums in drei Verhältnissen in der Tetramethylammoniumhydroxydlösung zeigen.) In den Platten Kodak-Eastman hat er 0,092 mg/cm² des Kaliums gefunden. Durch Vergleich der beiden Daten ist anzunehmen, daß wirklich Kalium in diesen Platten in genügender Menge auf der Oberfläche vorhanden ist. Aus dem Ergebnis, daß sich die betreffende Kaliummenge in den oberflächlichen Schichten befindet, wo alle diese langwelligen Strahlen absorbiert sind, folgt, daß das festgestellte Kalium im Sensibilisator enthalten ist, welcher durch die Fluoreszenz die Empfindlichkeit für dieses langwellige Gebiet vergrößert (ähnlich wie die Sensibilisatoren mit Natrium, Kalium oder mit Calcium u. a.).

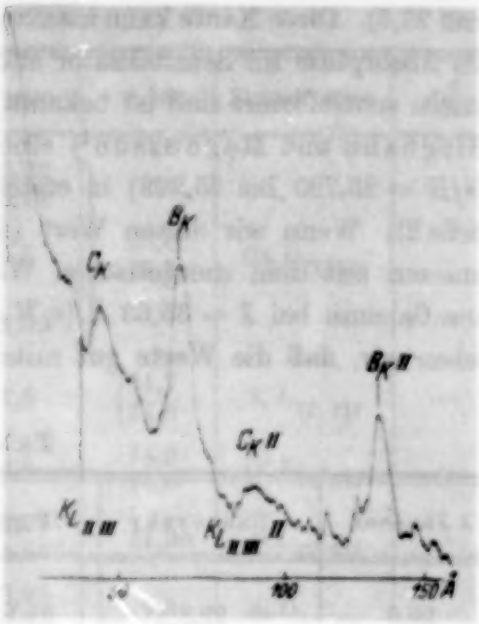


Fig. 2a.

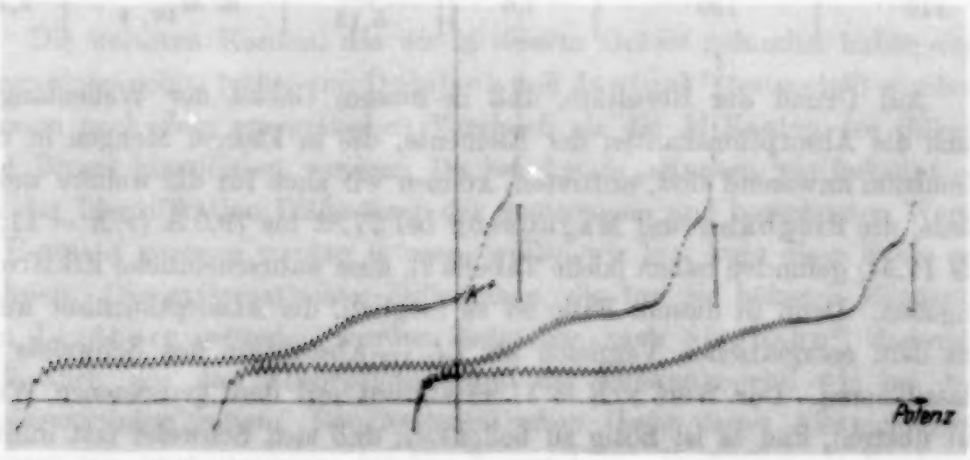


Fig. 2b.

[1]) Dem Herrn Dozent Dr. R. Brdička im Physikalisch-Chemischen Institut danken wir bestens für die Durchführung der polarographischen Analyse und die Anfertigung der Polarogramme, die wir hier wiedergeben.

Wie man aus der Tabelle 1 ersehen kann, haben wir mit einigen Platten die umgekehrte Kante $\lambda = 35{,}5$ Å ($\nu/R = 25{,}6$) gefunden. Dieser Wert entspricht energetisch der Absorptionskante L_{II-III} des Calciums ($\nu/R = 25{,}8$ und 25,5). Diese Kante kann man analog der Absorptionskante des Kaliums, als Absorption im Sensibilisator erklären (daß einige Platten mit Calciumsalzen sensibilisiert sind ist bekannt). An dieser Stelle haben schon früher Siegbahn und Magnusson[1]) eine Absorptionslinie $\lambda = 35{,}43 \div 36{,}12$ Å ($\nu/R = 25{,}720$ bis 25,229) in erster und zweiter Ordnung gefunden (Tabelle 2). Wenn wir diesen Wert (die kurzwellige umgekehrte Seite) und unseren mit dem energetischen Wert, den Prins und Takens für L_{III} von Calcium bei $\lambda = 35{,}63$ Å ($\nu/R = 25{,}59$) gemessen haben, vergleichen, sehen wir, daß die Werte gut miteinander übereinstimmen.

Tabelle 1.

λ Janíček	λ Bačkovský	ν/R gem.	ν/R ber.	Klassifikation	$\Delta \frac{\nu}{R}$
29,0	29,3	31,1	27,73 27,17	Ag $M_{IV, V}$	3,6
	35,5	25,6	25,8 25,5	Ca $L_{II, III}$	—
	42,1	21,6	21,7 21,5	K $L_{II, III}$	—
	61,0	14,9	14,9 14,8	Cl $L_{II, III}$	—
119	120	7,6	5,23 5,13	Br $M_{IV, V}$	2,4

Auf Grund der Resultate, daß in diesem Gebiet der Wellenlängen auch die Absorptionskanten der Elemente, die in kleinen Mengen in der Emulsion anwesend sind, auftreten, können wir auch für die weitere weiße Linie, die Siegbahn und Magnusson bei 77,82 bis 79,0 Å ($\nu/R = 11{,}71$ bis 11,54) gefunden haben (siehe Tabelle 2), eine wahrscheinliche Erklärung angeben. Denn in diesem Falle ist es möglich, die Absorptionslinie auch aus dem energetischen Vergleich als L_{II-III}-Absorption des Schwefels zu klassifizieren. Der Wert $\nu/R = 11{,}95$ stimmt mit dem gemessenen Wert gut überein, und es ist nötig zu bedenken, daß sich Schwefel fast immer in der photographischen Emulsion befindet und spielt nach Sheppard eine wichtige Rolle in der Photographie[2]). Hickman und Weyerts haben

[1]) M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **88**, 590, 1934. — [2]) K. Hickman, W. Weyerts, Nature **132**, 134, 1933.

auch die Silbersulfidlichtreaktion als Verstärker benutzt. Es ist uns bisher nicht gelungen, an dieser Stelle ganz sicher eine Absorptionskante zu erhalten.

Tabelle 2.

Autor	λ	ν/R gem.	ν/R ber.	Klassifikation	$\Delta\frac{\nu}{R}$
Siegbahn Magnusson	35,43 (rev.) 36,12	25,72 25,23			
Bačkovský Dolejšek	35,5 (rev.)	25,6	25,8 25,5	Ca $L_{II, III}$	—
Prins Takens	35,63 (norm.)	25,59			
Bačkovský Dolejšek	42,1 (rev.)	21,6	21,7 21,5	K $L_{II, III}$	—
Bačkovský Dolejšek	61,0 (rev.)	14,9	14,9 14,8	Cl $L_{II, III}$	—
Siegbahn Magnusson	77,82 (rev.) 79,0	11,71 11,54	11,95	S $L_{II, III}$	—
Siegbahn Magnusson	114,5 116,2 (norm.)	7,96 7,84	7,6	SiO_2 L_{III}	—
Prins Takens	28,3 (rev.) 30,95 (norm.)	32,2 29,43	N K-Kante	Ag $M_{IV, V}$	4,7
Bačkovský Dolejšek	29,3 (rev.)	31,1	27,73 27,17		3,6
Bačkovský Dolejšek	120 (rev.)	7,6	5,23 5,13	Br $M_{IV, V}$	2,4

Die weiteren Kanten, die wir in diesem Gebiet gefunden haben und deren einige schon früher von Dolejšek und Janíček[1]) festgestellt wurden, müssen nach dem energetischen Vergleich als die M-Kanten des Silbers und Broms klassifiziert werden. Da bei den M_V-Kanten wie bekannt — bei der Identifikation Differenzen der gemessenen und berechneten Werte in Betracht gezogen werden müssen, wollen wir hier kurz diese Frage erwähnen. Die systematischen Differenzen, die für die höheren Elemente von Lindberg gefunden wurden, entstehen nach Siegbahn[2]) dadurch, daß auch bei den Absorptionskanten die Auswahlregeln, wie bei den Emissionslinien gelten. Den systematischen Gang dieser Abweichungen können wir quantitativ in der Fig. 3 verfolgen. Dort sind als Funktion der Atomnummer die Abweichungen ν/R der gemessenen und der be-

[1]) V. Dolejšek u. B. Janíček, l. c. — [2]) M. Siegbahn, ZS. f. Phys. **67**, 567, 1931.

rechneten M_V-Werte eingetragen, die wir der Arbeit von Siegbahn[1]) entnommen haben. Auch haben wir die Differenzen $\Delta \frac{\nu}{R}$ gebildet, und zwar aus den von Lindberg gemessenen Werten des M_V-Niveaus und aus den Werten des M_V-Niveaus, die wir aus den neuen bisher nicht veröffentlichten Werten für das L_{III}-Niveau von Marek berechnet haben. Für die niedrigen Elemente haben wir für Ta den gemessenen Wert für M_V von Kunzl $\nu/R = 131{,}0$ (bisher nicht veröffentlicht) und für die Elemente Ag, Cd, Sn, I, Ba die Werte von Prins und Takens[2]), für Se den Wert von Sanner[3]) und für Ag und Br unsere Werte (siehe die Tabelle 1) benutzt. Aus der graphischen Darstellung (Fig. 3) sieht man, daß für die

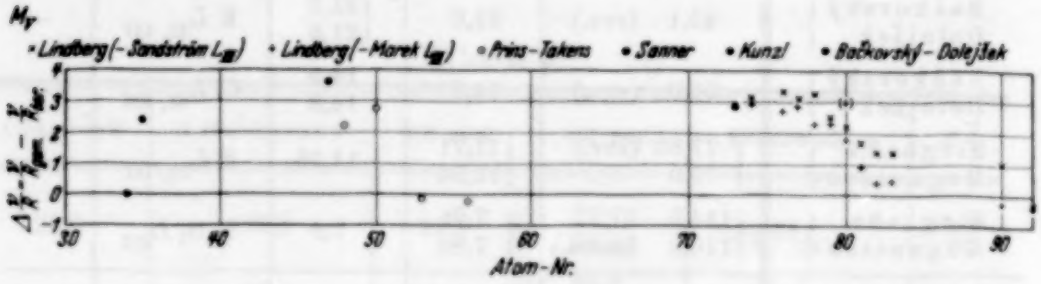


Fig. 3.

niedrigen Elemente die Abweichungen zwar unregelmäßig von Element zu Element verlaufen, daß aber über ihre Existenz in diesem Gebiet kein Zweifel sein kann. Ob in diesem Gebiet für einige Elemente die Unregelmäßigkeiten in dem Verlauf der Abweichungen reell sind, ist aus den bisherigen Daten nicht möglich eindeutig festzustellen. Dagegen ist es nötig anzunehmen, daß für einige Elemente die Realität der Differenzen $\Delta \frac{\nu}{R}$ bewiesen ist. Wie man weiter aus der graphischen Darstellung ersehen kann, sind die Differenzen $\Delta \frac{\nu}{R}$, die wir für unsere gemessenen Werte bei der Klassifikation als M_V-Kante des Silbers und Broms erhalten haben, annähernd gleich groß wie die $\Delta \frac{\nu}{R}$ der höheren Elemente. Wir wollen hier, dazu bemerken, daß man erwarten kann, (da in unserem Falle sich Silber und Brom als Verbindung in der photographischen Emulsion befindet),

---

[1]) M. Siegbahn, ZS. f. Phys. **67**, 567, 1931. — [2]) J. A. Prins u. A. J. Takens, l. c. — [3]) H. Sanner, ZS. f. Phys. **94**, 523, 1935.

daß sich beide erwähnte Abweichungen $\Delta \frac{\nu}{R}$, wenn man den Verlauf $\Delta \frac{\nu}{R}$ nur für die freien Elemente betrachtet, etwas kleiner ergeben könnten.

Eine Übersicht über unsere Resultate geben wir in der Tabelle 1 wieder. In dieser Tabelle sind auch die Werte, die schon früher einer von uns und Janíček gefunden hat aufgetragen (erste Gruppe). Der Wert, 119 Å der unserem Werte 120 Å entspricht (zweite Gruppe) und der als Brom M_V-klassifiziert ist, wurde früher von Dolejšek und Janíček[1]) als Ag N_I bezeichnet. Wie wir erwähnten, führte sie zu dieser Klassifizierung die Übereinstimmung der energetischen berechneten und der gemessenen Werte dieser Kante. Da aber an den Stellen, die den M_V-Kanten des Silbers und Broms entsprechen, keine Absorptionskanten beobachtet worden sind und da der Unterschied $\Delta \frac{\nu}{R}$ zwischen dieser früher als Ag N_I bezeichneten Kante und der berechneten des Broms M_{IV-V} der zu erwartenden ist, da weiter dasselbe für die Ag M_{IV-V}-Kante gefunden wurde, und da endlich zu erwarten ist, daß die M_{IV-V}-Kante stärker als die N_I-Kante auftreten wird, so ist die frühere Identifikation als Ag N_I nicht haltbar. Aus der Tabelle sehen wir auch, daß alle erwähnten Differenzen $\Delta \frac{\nu}{R}$ der umgekehrten Kante denselben Sinn haben und auch von der zu erwartenden Größe sind.

In der Tabelle ist weiter eine Kante, die wir bei 61,0 Å gefunden haben und die wir nach dem Vergleich der energetischen Werte als Cl L_{II-III} klassifiziert haben.

Wir wollen hier das Resultat der Arbeit von Kunzl[2]) erwähnen, der mit dem Ionenrohr einige neue Absorptionslinien gefunden hat, deren eine $\nu/R = 20{,}3$ der K-Absorption des Chlors aus der photographischen Schicht angehört. Da nun die Existenz dieser weißen Linie des Chlors aus der Emulsion der Platte sicher ist, stützt dies auch die von uns in der vorliegenden Arbeit angegebene Klassifikation der L_{II-III}-Kante des Chlors, die auf einigen Aufnahmen mit der Wolframantikathode festgestellt wurde.

In diesem Falle (mit Wolframantikathode) treten gerade an dieser Stelle die Wolfram-N-N-Linien auf, die Thibaud gefunden hat. Es scheint, daß Wolframlinien diese Kante sichtbar machen, denn wie es aus der graphischen Darstellung (Fig. 4) erhellt, tritt auf der langwelligen Seite dieser beiden Linien ein Sprung in der Schwärzung ein.

---

[1]) V. Dolejšek u. B. Janíček, Nature l. c. — [2]) V. Kunzl, Nature **132**, 139, 1933; Acta Physica Polonica **2**, 447, 1934.

Wenn man weiter aus der Fig. 4 das Verhältnis der Intensitäten der beiden Linien in erster und zweiter Ordnung vergleicht, sieht man, daß die längerwellige Linie in der ersten Ordnung kleinere relative Intensität hat als in der zweiten Ordnung. Daraus müssen wir schließen, daß die Intensität der Linien in der zweiten Ordnung durch die normale Absorption des SiO_2 des Gitters, die gerade zwischen beide Linien fällt, geändert ist. Den Wert der SiO_2-Absorptionskante können wir aus dem berechneten Werte für Si bestimmen, wenn wir die Ergebnisse der Arbeit von Kunzl[1]) über die Abhängigkeit der Differenzen von der chemischen Bindung zur Hilfe nehmen, ähnlich wie es Sandström[2]) gemacht hat, der dieses Ergebnis als Kunzlsche Gesetz bezeichnete. Nach dem Kunzlschen Gesetz sind die Differenzen der energetischen Werte der chemisch gebundenen und freien Elemente eine lineare Funktion der Valenz in einer Periode. Für das benachbarte Element Al hat Sanner[3]) mit Hilfe der optischen Spektren die L_{III}-Absorptionskante gemessen, und für das metallische Al 170,5 Å ($\nu/R = 5{,}34$) und für Al_2O_3 162 Å ($\nu/R = 5{,}65$) gefunden. Aus diesen Daten ergibt sich nach dem Kunzlschen Gesetz für die Differenz zwischen SiO_2 und Si $\Delta \frac{\nu}{R} = 0{,}4$, so daß wir für die L_{III}-Absorption des SiO_2 den Wert $\nu/R = 7{,}6$ erhalten.

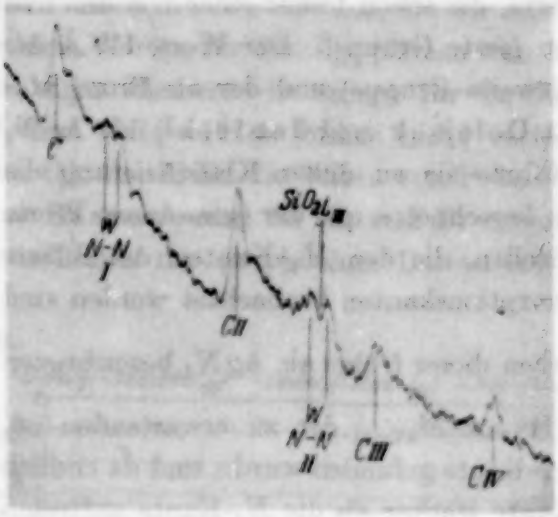


Fig. 4.

Aus anderen Aufnahmen mit dem Ionenrohr, wo die Wolframlinien fehlen, haben wir auch die Andeutung der normalen Absorption des SiO_2 L_{II-III} beobachtet ($\lambda = 116$ Å). Unser Wert für die Absorption SiO_2 L_{III} stimmt mit dem langwelligen Wert, den früher Siegbahn und Magnusson als weiße Linie 114,5 bis 116,2 ($\nu/R = 7{,}96$ bis 7,84) gefunden haben und bei der sie schon angedeutet haben, daß sie aus dem SiO_2 des Gitters stammen kann, überein. Der energetische Wert von Siegbahn

[1]) V. Kunzl, Collection of Czechoslov. Chem. Com. IV, 213, 1932. — [2]) A. Sandström, Dissertation Upsala 1935. — [3]) H. Sanner, ZS. f. Phys. **94**, 523, 1935.

und Magnusson 7,84 (die normale Absorption) stimmt mit dem berechneten Wert für SiO_2 7,6 gut überein. Daß Siegbahn und Magnusson anstatt der Kante die weiße Linie beobachteten, kann durch das Überdecken der erwähnten W-Linie erklärt werden, ähnlich wie in unserem Falle durch gleichzeitiges Erscheinen der Kalium- und Kohlekante oder im Falle von Prins und Takens, wo durch Erscheinen der Ag- und N-Kante eine weiße Linie entstand.

Auf der Stelle, wo die Brom-$M_{IV,\,V}$-Kante zu erwarten ist, haben wir wie schon früher erwähnt, niemals eine Kante beobachtet. In dem kurzwelligen Gebiet tritt, wie bekannt, die K-Kante des Broms sehr stark auf. Analog zu der Ag M_V-Kante, ist es aber nötig als Brom $M_{IV,\,V}$-Kante eine umgekehrte Kante zu klassifizieren, die wir bei $\lambda = 120$ Å gefunden haben und deren Differenz $\Delta \frac{\nu}{R}$ wie aus der Tabelle 1 zu sehen ist, der Differenz ν/R des Ag entspricht. Den hier angegebenen Wert 120 Å haben wir aus den Aufnahmen mit einer Cu- und einer Al-Antikathode erhalten. Es kann aber in diesem Falle die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen werden, daß der Wert 120 Å durch die K L_{II-III}-Kante in der dritten Ordnung und durch die Cl L_{II-III}-Kante in der zweiten Ordnung überdeckt ist.

Es scheint, daß die weiteren schwachen Absorptionen in diesem langwelligen Gebiet am besten hervortreten werden, wenn für die Erzielung der kontinuierlichen Schwärzung bekannte Emissionslinien benutzt werden, so wie es Sanner mit den optischen Linien gemacht hat, und wie es in unserem Falle bei der Cl L_{III}-Kante der Fall war.

Die Expositionszeiten unserer Aufnahmen mit dem Ionenrohr bei 650 bis 2000 Volt und 200 bis 250 mA waren 5 bis 10 Stunden. Wir versuchen weitere Kanten mit Benutzung von verschiedenen Sensibilisatoren zu bekommen.

Prag, Spektroskopisches Institut der Karls-Universität.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Über $A\,^1\Pi \rightarrow X\,^1\Sigma$-(IV. Pos.) Kohleoxydbanden.

Von **L. Gerö**, zur Zeit in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Januar 1936.)

Es wird die Rotationsanalyse einer Reihe von Banden des Systems $A\,^1\Pi \rightarrow X\,^1\Sigma$ (IV. Pos. Kohlegruppe) im Spektralbereich von 1950 bis 2700 Å durchgeführt, um einerseits die Rotationskonstanten des Anfangs- und Endzustandes bis zu möglichst hohen Vibrationsquantenzahlen zu erhalten, andererseits die mannigfaltigen Störungen am $A\,^1\Pi$-Term zu untersuchen. Es stellt sich unter anderem heraus, daß es sich in den Banden mit $v' = 10$ bei $J = 16$ bzw. 18 nicht um Prädissoziation, sondern um Störungen handelt.

Die Störungen am $A\,^1\Pi$-Term des CO-Moleküls wurden bisher an den Angström- bzw. Herzberg-Banden[1]) desselben untersucht. Beide Bandensysteme unterliegen Prädissoziationserscheinungen, wodurch die Linien nur bis zu verhältnismäßig nicht sehr hohen Rotationsquantenzahlen verfolgt werden können. Es liegen ferner die Banden, die zu höheren Vibrationsquanten des $A\,^1\Pi$-Endterms gehören, im roten bzw. infraroten Spektralbereiche, wo sie einerseits mit vielen anderen CO-, CO^+- und CO_2-Banden überlagert sind, und andererseits können sie mit astigmatischer Gitteraufstellung nur sehr ungünstig photographiert werden. Ein anderes System, das diesen $A\,^1\Pi$-Zustand als Anfangszustand enthält, nämlich das IV. Pos. Kohlesystem, liegt dagegen in einem Spektralbereich, das bisher hauptsächlich nur mit Vakuumspektrographen erforscht werden konnte[2]). Da aber nun das große 6,5 m-Gitter unseres Instituts — mit Hocheimscher Legierung überzogen[3]) — hinunter bis etwa 1950 Å äußerst lichtstark reflektiert und neben großer Dispersion (1,2 Å/mm in erster Ordnung) auch ausgezeichnete Linienschärfe und Auflösungsvermögen besitzt, wurde es möglich, eine Reihe von Banden des IV. Pos. Kohleoxydsystems zu photographieren und auszumessen, die die Vibrationsterme des $A\,^1\Pi$-Zustandes hinauf bis $v = 10$ enthalten.

Als Lichtquelle diente ein ungefähr 80 cm langes wassergekühltes Geißler-Rohr aus Duranglas von ungefähr 1 cm Durchmesser, mit Quarzfenster und Aluminiumelektroden. Das Füllen des Rohres mit Kohlensäure

[1]) D. Coster, F. Brons, Physica **1**, 634, 1934; R. Schmid, L. Gerö, ZS. f. Phys. **93**, 656, 1935; L. Gerö, ebenda, S. 669. — [2]) D. N. Read, Phys. Rev. **46**, 571, 1934. — [3]) Siehe R. Schmid, Phys. ZS. **37**, 55, 1936.

erfolgte durch Erwärmen von $KClO_3$ in Anwesenheit von Kohle. Trotzdem ein Reservoir von ungefähr 10 Liter Inhalt angebracht wurde, mußte das Gas nach $1 \sim 2$ Stunden Betrieb immer nachgefüllt werden. Der Strom wurde einem 6000 Volt-Transformator entnommen und die Stromstärke betrug 600 mA. Verschiedene Aufnahmen wurden mit verschiedenen Gasdrucken gemacht. Es wurde nämlich, wie auch zu erwarten ist, festgestellt, daß der möglichst niedrige Druck das Erscheinen von Banden mit hohen Vibrationsquantenzahlen begünstigt, bei höherem Druck aber die Banden mit niedrigeren Vibrationsquanten, aber bis zu sehr hohen Rotationsquantenzahlen entwickelt, zum Vorschein kommen. Die Expositionsdauer variierte von 2 Minuten bis 36 Stunden; die Banden wurden zwischen 1950 und 2700 Å auf Agfa- und Hilgersche Schumann-Platten, auf Ilford Double X-Press und auf Perutz-Persenso-Platten aufgenommen.

Fig. 1 zeigt einen Teil der Bande $4 \to 11$ in der Gegend von 2080 Å, aufgenommen auf Agfa-Schumann-Platte, mit einer Expositionszeit von 36 Stunden, in ungefähr 25facher Vergrößerung. Trotz der ziemlich langen Expositionszeit sind die Linien außerordentlich fein und scharf, was größtenteils der empfindlichen Temperaturregelung zu danken ist (Temperaturschwankungen unter $0{,}01^0$ C). Linien in Entfernung von 1 cm^{-1} bzw. 0,05 Å sind vollkommen getrennt [z. B. Q (42) und P (36)]; in manchem Kopfgebiete sind sogar Aufspaltungen von $0{,}2 \sim 0{,}3$ cm^{-1} ($0{,}010 \sim 0{,}015$ Å) im Komparator zu beobachten. Die verschiedenen Störungen sind in der Figur in allen Zweigen gut zu erkennen.

An den Anfangstermen $v = 0$, 1, 2, 3 und 4 wurden die Störungen größtenteils schon untersucht. Es soll nur bemerkt werden, daß in den Banden mit $v' = 2$ die Linie Q (7) gestört bzw. verdoppelt erscheint; die Störungsursache ist ein $^1\Sigma^-$-Term. Diese Störung ist zwar an Fig. 3 der vorhergehenden Arbeit[1]) gut zu sehen, wurde aber damals als solche noch nicht erkannt. In den Banden mit $v = 4$ konnten die früheren Ergebnisse bestätigt werden: $^3\Sigma^+$-Störung bei $J \simeq 0$, $^1\Sigma^-$ bei $J = 23$ und $^3\Sigma^-$ bei $J = 37$. Letztere wurde aber ergänzt und eine neue $^3\Sigma^+$-Störung bei $J = 46$, ferner eine $^3\Pi$ bei $J = 50$ gefunden; darum werden die Meßdaten einer von diesen Banden angegeben.

In den höheren Vibrationszuständen des $A\,^1\Pi$-Niveaus wurden folgende Störungen festgestellt:

$v = 5$. Eine $^3\Sigma^+$- und eine $^3\Pi$-Kreuzung, sehr nahe zueinander, so daß sie größtenteils überlagert sind. Die erste Störungsstelle bei Q (30)

[1]) L. Gerö, ZS. f. Phys. **93**, 669, 1935.

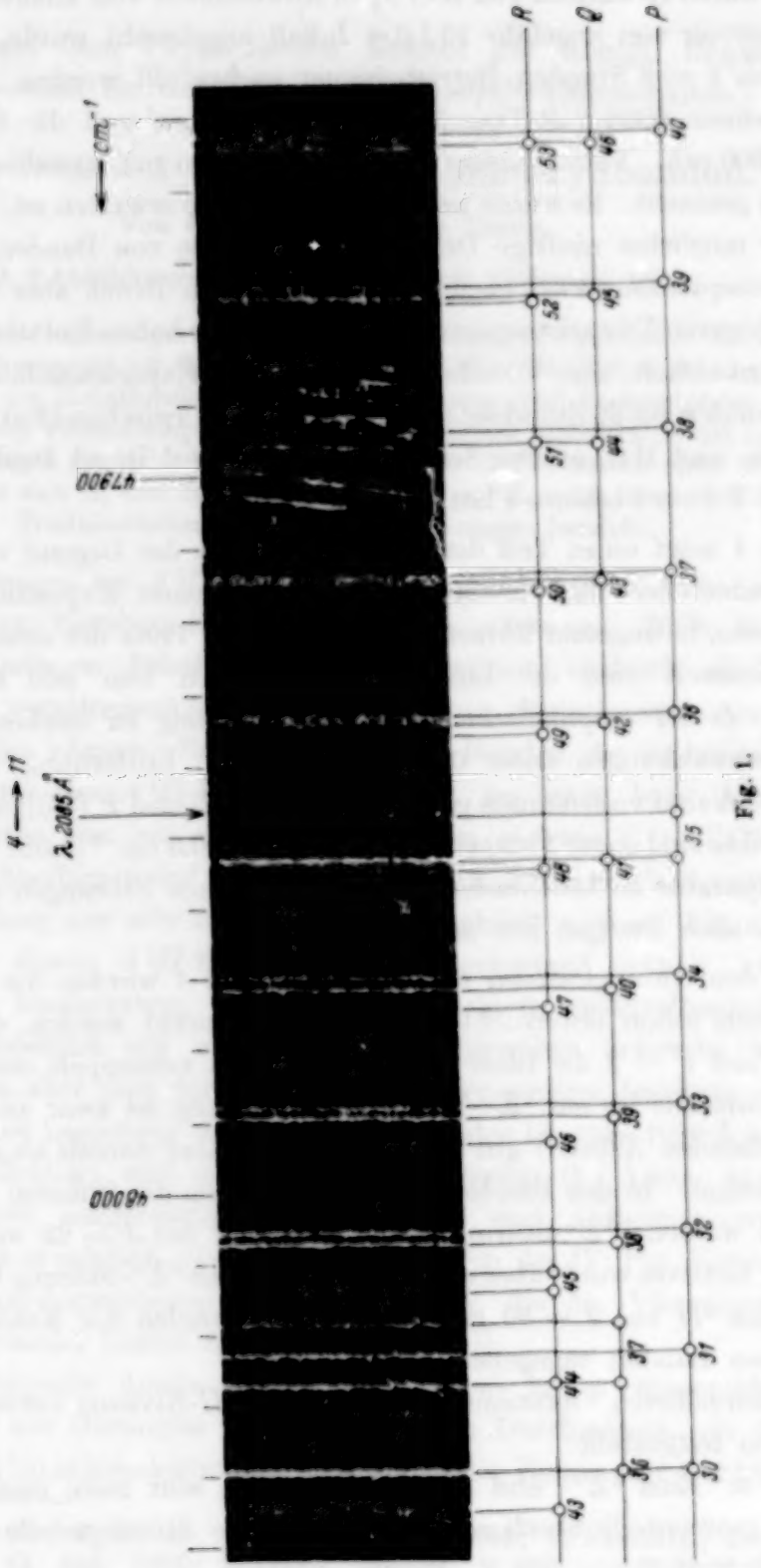


Fig. 1.

gehört wohl zu der $^3\Sigma^+$-Störung, die letzte aber bei R (35), Q (36), P (37) zu $^3\Pi$. Außerdem ist noch eine $^1\Sigma^-$-Störung bei Q (44) und der Beginn einer $^3\Sigma^-$-Störung bei R (50) bzw. P (52) zu finden.

$v = 6$. Im Kopfgebiete der $v' = 6$-Banden ist wahrscheinlich eine $^3\Pi$- und eine $^3\Sigma^+$-Störung überlagert, was die Struktur dieser Köpfe so verwickelt, daß die eindeutige Einordnung der Linien, hinunter von $J = 16$, bis jetzt noch nicht gelungen ist. Bei Q (30) liegt eine $^1\Sigma^-$-, bei $J \sim 47$ eine $^3\Sigma^+$-Störung vor. Der Q-Zweig ist auch bei $J = 52$ gestört, da aber die anderen Zweige nicht bis zu so hohen Quantenzahlen verfolgt werden können, kann die Art dieser Störung nicht sicher festgestellt werden; die Lage der Störung macht es aber wahrscheinlich, daß es sich um den Beginn einer $^3\Pi$-Störung handelt.

Tabelle 1. 4 → 11.

J	$R(J)$		$Q(J)$			$P(J)$	
0	48338,37						
1	340,94		48335,00				
2	342,87		333,95			48328,58	
3	345,16		332,64			324,14	
4	346,38		330,84			318,84	
5	347,17		328,58			313,30	
6	347,17		326,15			307,76	
7	347,17		322,60			301,69	
8	346,38		319,23			295,13	
9	345,16		315,05			287,91	
10	344,02		310,82			280,62	
11	341,85		306,18			272,80	
12	339,63		300,76			264,44	
13	337,06		295,13			255,90	
14	333,95		288,84			246,66	
15	330,31		282,11			237,16	
16	326,15		275,15			227,01	
17	321,71		267,75			216,48	
18	316,73		259,79			205,66	
19	311,67		251,52			194,41	
20	306,18		242,79			182,51	
21	299,38		233,32			170,34	
22	292,68		223,70			157,79	
23	285,57		212,83	214,23	$^1\Sigma^-$	144,60	
24	277,97			203,15		131,29	
25	269,77			192,09		117,00	
26	261,23			180,68		102,60	
27	252,43			168,65		087,68	
28	243,91			156,36		072,51	
29	233,32			143,35		056,88	
30	222,77			130,20		040,60	
31	211,71			116,40		023,93	
32	200,35			102,60		006,70	

J	$R(J)$			$Q(J)$			$P(J)$		
33	48 184,02	190,91	$^3\Sigma^-$		48 087,68		47 989,16		
34		177,16			072,51		970,88		
35		164,40			056,88		947,73	954,17	$^3\Sigma^-$
36		151,12			040,60			934,23	
37		137,43		028,29	019,73	$^3\Sigma^-$		914,44	
38		123,36		008,27				894,64	
39	111,53	108,07	$^3\Sigma^-$	47 990,59				874,41	
40	094,33	091,14		972,47				853,50	
41	078,51			954,17					
42	062,49			935,29					
43	045,89			915,63			788,91		
44	028,29				896,57	$^3\Sigma^+$	765,88		
45	012,13	014,81	$^3\Sigma^+$		875,85		743,33		
46		47 994,07	$^3\Pi$		855,07		720,27		
47		975,32						699,45	$^3\Sigma^+$
48		956,37						671,37	$^3\Pi$
49	937,27		$^3\Pi$		788,91			645,31	
50	917,08			767,36		$^3\Pi$		620,38	
51	896,57			743,33			594,26		$^3\Pi$
52		877,28	$^3\Pi$	720,27			567,54		
53		855,07			697,99	$^3\Pi$	540,31		
54					671,37			513,42	$^3\Pi$
55								485,15	

Tabelle 2. 5 → 13.

J	$R(J)$			$Q(J)$			$P(J)$		
0	45 995,21								
1	998,17			45 991,92					
2	46 000,20			991,16			45 985,19		
3	002,17			989,97			980,68		
4	003,25			988,20			976,38		
5	004,23			986,18			971,21		
6	004,67			983,64			965,85		
7	004,67			980,68			960,01		
8	004,23			977,37			953,58		
9	003,25			973,67			946,93		
10	002,17			969,58			939,81		
11	000,67			964,96			932,35		
12	45 998,66			960,01			924,36		
13	996,16			954,88			915,90		
14	993,28			948,81			907,16		
15	989,97			942,59			897,94		
16	986,18			935,80			888,52		
17	982,03			928,81			878,36		
18	977,37			921,38			867,80		
19	972,52			913,27			856,76		
20	967,02			904,92			845,74		
21	961,38			896,17			834,01		
22	954,88			886,98			821,76		
23	948,20			877,28			809,25		
24	941,03			867,23			796,09		

J	$R(J)$			$Q(J)$			$P(J)$		
25	45 933,55			45 856,76			45 782,87		
26	925,43			845,74			769,05		
27	917,00			834,01			754,71		
28	908,36			822,60			740,08		
29	898,79			810,57			724,94		
30	888,52			793,58	797,65	$^3\Sigma^+$	709,63		
31	877,28	882,93	$^3\Sigma^+, ^3\Pi$		783,65		693,44		
32		867,80		775,53	769,93	$^3\Pi$	676,83		
33	858,84		$^3\Pi$	757,76			658,45	664,24	$^3\Pi$
34	845,74				743,01	$^3\Pi, ^3\Sigma^+$		642,60	
35		834,81	$^3\Pi$		727,68		627,07		$^3\Pi$
36		822,60		713,37		$^3\Pi$	607,48		
37		809,25		698,47				590,24	$^3\Pi$
38		794,74		681,78				570,78	
39		781,80		665,03				551,15	
40		767,54		647,97				531,19	
41		752,81		630,48				511,19	
42		737,66		612,49				490,39	
43		722,14		594,07				469,40	
44		705,95		574,79				448,14	
45		689,51			556,03	$^1\Sigma^-$		425,32	
46		672,32			536,20			403,54	
47		654,75			515,83			380,71	
48		636,82			496,72			356,97	
49		618,31			475,38			332,93	
50	599,87		$^3\Sigma^-$		453,38			308,69	
51	580,36				431,30			283,71	
52	561,13				408,32		258,86		$^3\Sigma^-$
53							232,78		
54							206,55		
55							179,78		
56					313,79				
57									
58					262,82				
59					237,71				
60									
61					183,72				
62					156,11				

Tabelle 3. $6 \rightarrow 15$.

J	$R(J)$		$Q(J)$		$P(J)$	
17	43 710,46		43 658,61		43 609,24	
18	706,07		651,08		598,74	
19	701,33		643,17		587,94	
20	696,17		635,20		576,94	
21	690,86		626,68		565,59	
22	684,63		617,91		553,90	
23	678,39		608,67		541,70	
24	671,72		599,24		529,04	
25	564,71		589,17		516,61	
26	657,18		578,77		503,30	

J	$R(J)$			$Q(J)$			$P(J)$		
27	43 649,35			43 567,87			43 489,74		
28	640,68			556,76			475,63		
29	632,12			545,02			461,16		
30	623,05			529,24	534,30	$^1\Sigma^-$	446,36		
31	613,52				521,17		431,10		
32	603,31				508,05		415,47		
33	593,02				494,89		399,35		
34	582,19				481,18		382,93		
35	570,92				467,00		366,07		
36	559,09				452,58		348,67		
37	547,02				437,70		331,06		
38	534,30				422,32		313,06		
39	521,17				406,59		294,28		
40	508,05				390,38		275,35		
41	494,17				373,71		256,19		
42	479,78				356,71		236,17		
43	465,08				339,15		215,16		
44	449,77				321,02		194,72		
45	433,82			303,43		$^3\Sigma^+$	173,65		
46	416,94	418,43	$^3\Sigma^+$	284,20			151,90		
47		401,90		264,97			129,99		
48		384,66		245,33					$^3\Sigma^+$
49		367,67		224,16				085,29	
50					204,30	$^3\Sigma^+$			
51					183,48				
52					161,56				
53				140,73	139,22	$^3\Pi$			
54				117,41					
55				094,52					
56				072,11					

Tabelle 4. $7 \rightarrow 16$.

J	$R(J)$			$Q(J)$			$P(J)$		
0	43 239,31								
1	242,72			43 236,17					
2	244,86			235,20			43 229,09		
3	246,60			234,72			226,15		
4	248,09			233,45			222,15		
5	248,97			231,50			217,18		
6	249,27			229,09			211,90		
7	249,27			226,15			205,81		
8	248,97			222,94			199,89		
9	248,09			219,20			193,36		
10	246,84			215,16			186,29		
11	245,33			210,63			179,05		
12	243,23			205,81			171,28		
13	240,74			200,51			163,06		
14	237,99			194,72			154,62		
15	234,72			188,59			145,66		
16	230,83			182,21			136,22		
17	226,92			175,19			126,34		

J	$R(J)$			$Q(J)$			$P(J)$		
18	43222,15			43167,72			43116,17		
19	217,18			159,99			105,57		
20	211,90			151,90			094,52		
21	206,22			143,31			083,04		
22	199,89			134,17			071,25		
23	193,36			124,80			058,96		
24	186,29			114,94			046,26		
25	177,86	181,61	$^3\Sigma^-$	104,61			033,03		
26		171,28		093,83			019,49		
27		162,74		082,50			004,43	008,00	$^3\Sigma^-$
28		154,16		070,79				42991,43	
29		144,82		056,53	063,74	$^3\Sigma^-$		976,46	
30		135,03			047,13			961,20	
31		124,80	$^3\Sigma^-$		034,18			945,58	
32	114,94				020,71			929,44	
33	103,53				006,32	$^3\Sigma^+$		912,42	$^3\Sigma^-$
34	091,54		$^3\Sigma^+$	42993,20			896,32		
35		081,79		978,29			878,68		
36		068,62		963,68			860,24		$^3\Sigma^+$
37		055,42	$^3\Pi$	947,73				844,10	
38	045,91			930,36	936,91	$^3\Sigma^+, ^3\Pi$		824,51	
39	029,46			910,72	918,85			804,81	$^3\Pi$
40	015,12				899,52		788,68		
41	42999,31	008,00	$^3\Pi$		881,73				
42		42986,51		871,53	862,04	$^3\Pi$			
43		970,66		846,98	842,00				
44		954,63		828,00					
45		938,35		808,77					
46		922,20		788,68					

Tabelle 5. $8 \rightarrow 17$.

J	$R(J)$			$Q(J)$			$P(J)$		
0	42751,21								
1	753,62			42747,35					
2	755,86			746,13			42739,70		
3	757,72			745,33			736,54		
4	758,96			744,03			732,50		
5	759,48			742,06			727,84		
6	759,48			739,70			722,49		
7	759,48			736,54			716,75		
8	758,96			733,14			710,65		
9	757,72			729,36			703,83		
10	756,22			725,12			697,33		
11	754,47			720,45			689,37		
12	752,18			715,36			681,46		
13	749,47			709,79			673,15		
14	746,13			703,83			664,19		
15	742,71			696,81			655,16		
16	738,56			688,46	693,09	$^3\Sigma^+$	645,25		
17	732,50	735,60	$^3\Sigma^+$		683,81		635,22		
18		730,29			676,05		624,55		

J	$R(J)$			$Q(J)$			$P(J)$		
19		42724,45			42667,78		42612,15	615,21	$^3\Sigma^+$
20		718,79			658,89			603,52	
21		712,55		651,58	647,45	$^3\Sigma^+$		591,18	
22		705,56		641,15				579,03	
23	701,80	694,96	$^3\Pi$	630,88				566,30	
24	692,14			616,98	623,94	$^3\Pi$		552,88	
25	683,81				610,37		542,32	535,99	$^3\Pi$
26	674,28		$^3\Pi$		599,40		526,58		
27		669,76			586,83	$^3\Pi$	511,80		
28		658,89		579,03			496,05		$^3\Pi$
29		647,45	$^3\Pi$	564,80				484,80	
30	638,46			549,67		$^3\Pi$		467,65	
31	627,93				538,03				
32	616,98				524,19				
33	604,72				509,60				
34	593,32			496,05	494,15	$^1\Sigma^-$			
35	580,68			480,55					
36	567,77			464,80					
37	554,31								

Tabelle 6. $9 \rightarrow 19$.

J	$R(J)$			$Q(J)$			$P(J)$		
0	40578,86								
1	580,84								
2	582,49			40573,44			40567,94		
3	583,67			572,08			563,91		
4	584,64			570,01			558,92		
5	585,12			567,94			554,12		
6	585,12			565,47			548,84		
7	585,12			562,67			543,35		
8	584,64			559,48			537,28		
9	583,67			555,90			530,86		
10	582,49			551,78			524,04		
11	580,84			547,31			516,76		
12	578,86			542,72			509,21		
13	576,34			537,28	538,76	$^1\Sigma^-$	501,27		
14	573,44				531,79		492,93		
15	570,01				525,70		484,08		
16	566,54				519,24		474,79		
17	562,67				512,44		465,20		
18	557,99				505,21		455,31		
19	553,07				497,62		444,80		
20	547,31				489,56		434,08		
21	541,92				481,10		422,88		
22	535,80				472,15		411,23		
23	529,26				462,88		399,02		
24	522,39				453,18		386,76		
25	514,94				442,91		373,89		
26	506,85				432,44		361,01		
27	498,79				421,44		346,65		
28	489,56				410,18				

J	$R(J)$	$Q(J)$	$P(J)$
29	40 481,10	40 398,04	
30	471,16	386,29	
31	461,24	373,60	
32		360,47	
33		346,57	

Tabelle 7. $10 \rightarrow 20$.

J	$R(J)$			$Q(J)$			$P(J)$		
0	40 094,73								
1	097,29			40 091,63					
2	099,04			090,76			40 085,85		
3	100,49			089,52			081,33		
4	101,65			087,95			077,10		
5	102,21			085,85			072,31		
6	102,42			083,37			066,78		
7	102,21			080,36			061,35		
8	101,65			077,10			055,28		
9	100,49			073,32			048,86		
10	099,04			069,17			041,97		
11	097,29			064,66			035,20		
12	094,73			059,63			027,72		
13	091,92			054,15			018,90		
14	088,40			048,40			010,16		
15	084,35	087,00	$^3\Sigma^-$	041,97			001,10		
16		082,40		034,68			39 990,95		
17		078,64		026,90			980,49	983,63	$^3\Sigma^-$
18		073,32		017,97				972,60	
19		067,74			015,11	$^3\Sigma^-, {}^3\Sigma^+$		961,68	
20	062,56		$^3\Sigma^-, {}^3\Sigma^+$		005,87			950,36	
21	055,28				39 996,73			937,98	
22	048,86				987,29		926,58		$^3\Sigma^-, {}^3\Sigma^+$
23	041,97			978,32	972,60	$^3\Sigma^+$	913,48		
24	034,68			967,87					
25	026,90			957,34					
26	018,90			946,23					
27	007,37			934,62					
28				923,20					

Tabelle 8. $10 \rightarrow 21$.

J	$R(J)$		$Q(J)$		$P(J)$	
0	38 466,11					
1	469,14		38 463,65			
2	471,05		463,15		38 457,47	
3			461,68		453,43	
4	473,07		460,18		449,36	
5	474,21		458,31		444,72	
6	475,05		456,03		439,80	
7	475,05		453,43		434,27	

J	$R(J)$		$Q(J)$		$P(J)$	
8	38 475,05		38 450,37		38 428,61	
9	474,21		446,91		422,34	
10	473,07		443,09		415,75	
11	471,45		438,90		408,82	
12	469,66		434,27		401,60	
13	467,22		429,32		393,76	
14	465,00		423,99		385,71	
15	463,15	$^3\Sigma^-$	418,07		376,88	
16	459,05		411,75		367,75	
17	456,03		404,96		360,79	$^3\Sigma^-$
18	451,91		395,85		350,27	
19	446,91		393,76	$^3\Sigma^-, ^3\Sigma^+$	340,37	
20	441,70	$^3\Sigma^-, ^3\Sigma^+$	385,22		329,71	
21	435,41		376,88		317,80	
22	429,32		367,75		306,14	$^3\Sigma^-, ^3\Sigma^+$
23	423,99		360,79 354,95	$^3\Sigma^+$		
24	418,07		350,27			
25	410,10		340,37			
26	402,36		330,39			
27	392,30		319,91			
28	387,63	$^3\Pi$	307,11			
29	379,50		298,03	$^3\Pi$		
30	369,73		286,25			
31	360,79	$^3\Pi$	273,89			
32	350,27		262,52	$^3\Pi$		
33	340,37		249,17			
34			235,06			

$v = 7$. An diesem Zustand wurde eine Störung von Read (l. c.) gefunden und von uns (l. c.) als $^3\Sigma^-$-Störung gedeutet. Außer dieser, bei $J = 29$ zu lokalisierenden Störung, ist noch eine von Typ $^3\Sigma^+$ bei $J = 36$ und eine $^3\Pi$ bei $J = 39$ zu finden.

$v = 8$. Eine $^3\Sigma^+$-Störung bei $J = 18$, eine $^3\Pi$ bei $J = 27$ und eine $^1\Sigma^-$ bei $J = 34$.

$v = 9$. Eine $^1\Sigma^-$-Störung bei $J = 13$.

$v = 10$. Während der Durchführung vorliegender Untersuchung erschien eine Arbeit von Brons[1]) über die 10—19-, 10—20- und 10—21-Banden der IV. Pos. Kohlegruppe. Da aber einerseits unsere Aufnahmen die seinigen in Dispersion und Lichtstärke stark zu übertreffen scheinen (1,2 Å pro mm und 2 Minuten Expositionszeit) und da andererseits unserer Meinung nach die Beobachtungen auf einigermaßen andere Weise zu deuten sind, werden unsere Meßdaten an den Banden 10—20 und 10—21 hier nochmals angeführt. Brons glaubte bei $P(16)$ bzw. $Q(17)$ eine Prä-

[1]) F. Brons, Physica **2**, 1108, 1908.

dissoziation gefunden zu haben; nach ihm sind die Linien P (17) und Q (18), sowie alle nachfolgenden Linien dieser Zweige völlig verschwunden. In Fig. 2 sind nun etwa achtfache Vergrößerungen von Photographien der Banden 10—20 und 10—21 wiedergegeben. Man sieht, daß bei Q (18) und P (17) nicht Prädissoziation, sondern eine Störung, und zwar von Typ $^3\Sigma^-$, festzulegen ist. Diese Störung ist allerdings sehr stark, weil sie teilweise durch eine nachfolgende $^3\Sigma^+$-Störung überlagert wird; die Zweiglinien haben aber nach diesen Störungen wieder die regelmäßige Intensität und sind bis etwa $J = 34$ zu verfolgen. Bei $J = 32$ haben wir eine $^3\Pi$-Störung.

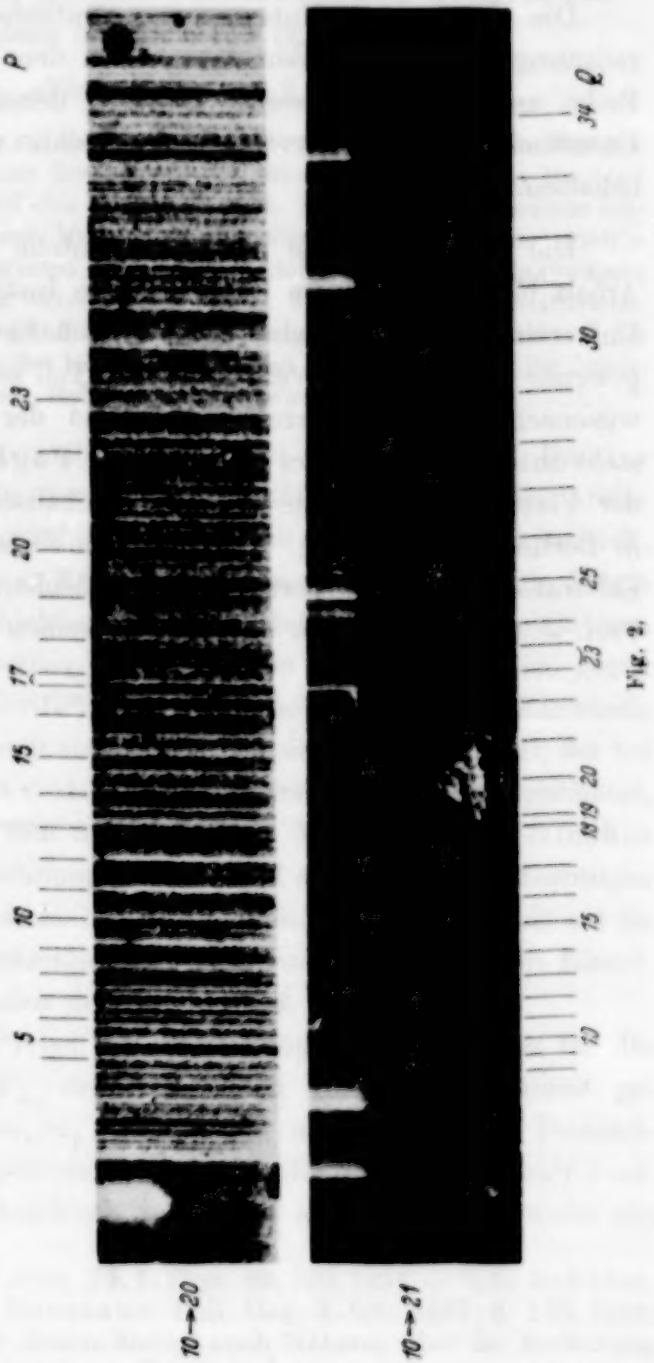


Fig. 2.

Dieses Beispiel veranschaulicht, wie leicht irreführend es sei, ein plötzliches Abschwächen der Linien einer Bande, wo (d. h. am oberen Zustand) auch Störungen anwesend sind, sofort als Prädissoziation zu deuten. Denn, besonders wenn man nicht genügend stark ausexponierte Aufnahmen benutzt, entgehen die gestörten Linien, die meistens viel schwächer sind, als die ungestörten, sehr leicht der Beobachtung und es wird eine Prädissoziation vorgetäuscht. Wenn man dagegen an zu stark exponierten

Platten beobachtet, kann man durch starke fremde Überlagerungen gestört werden. Offenbar muß eine dieser Ursachen auch bei Brons vorhanden gewesen sein.

Die eingehendere Untersuchung sämtlicher Störungen, ferner die Berechnung der Rotationskonstanten von den angegebenen und von einer Reihe anderer ausgemessener Banden, deren Kenntnis zwecks anderer Untersuchungen sehr erwünscht erscheint, wird anderen Arbeiten vorbehalten.

Die Aufnahmen, die die experimentelle Grundlage der vorliegenden Arbeit bilden, wurden im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften in Budapest gewonnen; das Institut verdankt einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft und steht unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány. Die weitere Auswertung der Platten usw. erfolgte in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin-Charlottenburg. Für die freundliche Aufnahme in sein eigenes Laboratorium möchte Verfasser dem Präsidenten der Reichsanstalt, Herrn Prof. J. Stark, auch an dieser Stelle seinen Dank aussprechen.

Zur Methodik der quantitativen Messung der Streuung von Röntgenstrahlen an mikrokristallinen Schichten.

Von **J. Brentano** in Manchester (England).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Januar 1936.)

Die Arbeit ist eine Ergänzung zu den in dieser Zeitschrift erschienenen Bestimmungen der Dispersion atomarer Streuwerte für Röntgenstrahlen von Baxter und dem Verfasser. Es wird auf eine jüngst in Proc. Phys. Soc. erschienene eingehende Darstellung der bei jenen Messungen angewandten Methode der quantitativen Pulvermischung hingewiesen. Einige dort nicht behandelte allgemeinere Fragen zur Wahl der Methodik werden besprochen. Es wird eine Substitutionsmethode beschrieben und mit der Mischmethode verglichen und es wird auf die Bedeutung der Unstetigkeiten des Hintergrundes bei der Auswertung der Intensitäten von Reflexionen hingewiesen.

In einer in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit[1]) haben Baxter und der Verfasser Werte für den dispersionsmäßigen Verlauf des Atomstreuvermögens für Röntgenstrahlen in der Nähe der L-Kanten mitgeteilt, die eine hohe Genauigkeit der Einzelbestimmung erforderten. Die Werte waren an flachen Pulverschichten nach der Methodik der quantitativen Pulvermischung oder Zumischung des Verfassers bestimmt worden, gegen die Schäfer in dieser Zeitschrift[2]) Einwände erhoben hat. Diese Einwände haben Bezug auf den Gebrauch von groben Pulverteilchen, ein Fall, der bei unseren Bestimmungen nicht vorlag, sie sind in erster Linie darauf gerichtet, Unstimmigkeiten zwischen den ursprünglichen Messungen von Glocker und Schäfer und den Berechnungen von Hönl sowie späteren Messungen zu erklären. Es schien uns deshalb nicht geboten, in unserer Arbeit auf sie einzugehen, da eine weitergehende Diskussion von experimentellen Einzelheiten außerhalb des Rahmens der ZS. f. Phys. liegt.

Die von uns seinerzeit[3]) bei der Aufstellung des Ausdruckes für die relativen Intensitäten P_{b_1}/P_{b_2} der Reflexionen von zwei in einem gegebenen Mengenverhältnis m_1/m_2 vorhandenen mikrokristallinen Bestandteilen 1 und 2 eines Mischpulvers betrachteten Bedingungen weisen deutlich darauf hin, daß der Ausdruck nur dann anwendbar ist, wenn ein

---

[1]) J. Brentano u. A. Baxter, ZS. f. Phys. **89**, 720, 1934. — [2]) K. Schäfer, ebenda **86**, 738, 1933. — [3]) J. Brentano, Phil. Mag. **4**, 620, 1927; **6**, 178, 1928; ZS. f. Phys. **70**, 74, 1931. An diesen Stellen auch Näheres über die Bedeutung von P_b und P_{b_1}/P_{b_2}. Der Ausdruck für die relativen Streuintensitäten von dem Mischpulver ist in diesen Arbeiten in anderer Form gegeben wie in der eingehenderen Arbeit (Proc. Phys. Soc. **47**, 932, 1935), auf die weiter unten Bezug genommen wird, dies beruht auf einer abweichenden Zusammenfassung der Einzelterme.

einheitlicher Absorptionskoeffizient für das Gemenge angenommen werden kann, d. h. wenn die Teilchen hinreichend klein und hinreichend durchmischt sind. Für Pulver, die aus größeren Teilchen bestehen, ist dies nicht zulässig und der Intensitätsausdruck bzw. die Methodik der quantitativen Pulvermischung nicht anwendbar.

Da indessen quantitative Methoden durch die Heranziehung von Intensitätsmessungen bei der Strukturanalyse in neuester Zeit an Bedeutung gewinnen und da nicht nur Schäfer, sondern auch andere bei quantitativen Bestimmungen auf Unstimmigkeiten trafen, die darauf zurückzuführen sind, daß der Bedingung der Unterteilung nicht entsprochen war, so sei als Ergänzung unserer Dispersionsmessungen an dieser Stelle auf eine eingehendere Darstellung der Methodik hingewiesen, die soeben in Proc. Phys. Soc.[1]) erschienen ist.

Das dort Gesagte sei hier nicht wiederholt, doch seien einige allgemeinere Bemerkungen angeführt.

2. Der wesentliche Anlaß, für quantitative Intensitätsmessungen der Streuung von Röntgenstrahlen mikrokristalline Pulver an Stelle von Einzelkristallen zu wählen, liegt in der Möglichkeit, in Pulvern die Größe der Kristallite genügend beschränken zu können, um Extinktionseffekte größerer Kristalle vernachlässigbar zu machen. Die Grenze für die zulässige Größe der Kristallite liegt bei leichten Atomarten bei etwa 10^{-5} cm und bei schweren Atomen bei etwa 10^{-6} cm, also unterhalb der Zerteilung, die sich mit gewöhnlichen mechanischen Mitteln erzielen läßt. In einer ziemlich ausgedehnten Gruppe von Fällen lassen sich geeignete Kristallite durch chemische Methoden gewinnen, die Teilchen selbst sind dann von ähnlicher Größe wie die Kristallite und genügen der Bedingung geringer Absorption im Einzelteilchen. Derartige Pulver, bei denen eine genügende Unterteilung gewährleistet ist, stellen geeignete Objekte für die Anwendung quantitativer Methoden dar, wenn die Gefahr ernsthafter Extinktionsfehler vermieden werden soll.

Die Bestimmung von Atomstreufaktoren bzw. von Strukturfaktoren aus gemessenen Streuintensitäten ist dann von den verschiedenen Bestimmungsstücken abhängig, die neben diesen Größen auftreten. Ohne auf eine spezielle Anordnung einzugehen, können wir diese hervorheben, indem wir schreiben:

$$P_b = X\, g\, g'\, N^2 F^2\, p\, e^{-M}, \tag{1}$$

wo bedeuten: P_b die Intensität einer Reflexion, ausgedrückt durch die in einer Sekunde im Abstand b vom Pulver auf 1 cm Länge der „Reflexionslinie"

[1]) J. Brentano, Proc. Phys. Soc. **47**, 932, 1935.

gemessene Streustrahlung; X die im Raumwinkel Eins einfallende Intensität; g eine Konstante, die klassisch den Wert $e^4/m^2 c^4$ annimmt; g' eine Konstante der Apparatur und der Pulverschicht, die von der Apertur der Bündel, der Form und Orientierung der Pulverschicht und dem Absorptionskoeffizienten μ abhängt; N die Loschmidsche Zahl; F der gesuchte Atomfaktor bzw. der Strukturfaktor einer Atomgruppe; p die Häufigkeitszahl der reflektierenden Ebenenschar. Der Exponentialterm stellt den Wärmefaktor dar.

3. Es ergibt sich dann eine zweifache Fragestellung: A. Werden lediglich Relativwerte eines Atom- bzw. Strukturfaktors für verschiedene Reflexionen gesucht, also im einfachsten Falle die sogenannte F-Kurve in relativem Maß, so läßt sich durch einen internen Vergleich der unter gleichartigen Bedingungen gewonnenen P_b-Werte von der Bestimmung der einfallenden Intensität X absehen. Es läßt sich dann weiter die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten μ vermeiden, wenn die Anordnung so gewählt ist, daß das Verhältnis der für verschiedene Winkel gemessenen Streuintensitäten von μ nicht abhängt[1]).

4. B. Sollen F-Werte absolut bestimmt werden, so müssen die einfallende Intensität X und der Absorptionskoeffizient μ in den Intensitätsausdruck (1) eingesetzt werden. Die einfallende und die gestreute Intensität sind bei Pulveraufnahmen von so verschiedener Größenordnung, daß ein direkter Vergleich unzweckmäßig ist. Ein solcher kann z. B. dadurch vermieden werden, daß das einfallende Strahlenbündel eine halbdurchlässige Pulverschicht durchsetzt, die Anlaß zu Reflexionen gibt, die in einer der eigentlichen Aufnahmekamera vorgelagerten Zwischenkamera registriert werden. Die Stärke dieser Reflexionen dient als Maß für X. Die Eichung erfolgt mit einer bekannten Pulverschicht oder einem bekannten Einzelkristall in der Hauptkamera. An Stelle der halbdurchlässigen Schicht wird zweckmäßiger eine Tauchschicht in der Vorkamera verwendet, die das einfallende Strahlenbündel für einen bestimmten Bruchteil der Expositionszeit abfängt. Fig. 1 deutet diese Anordnung schematisch an: die Schicht C' wird in gesenkter Stellung von dem Strahlenbündel getroffen und gibt Anlaß zu Reflexionen, die in B' registriert werden; ist

[1]) Dies leistet z. B. die ebene Pulverschicht, die wir eingehend diskutiert haben, oder der runde Debye-Stab, wenn sein Durchmesser groß ist gegenüber der Eindringungstiefe der Strahlung. Für den dünnen Debye-Stab kann eine Absorptionskorrektion durch Näherungsausdrücke berücksichtigt werden, deren Anwendung indessen praktisch beschränkt ist, da sie die Einhaltung einer bestimmten geometrischen Form und gleichmäßiger Dichte — für die der Absorptionskoeffizient bekannt sein muß — voraussetzt.

sie gehoben, so gelangt das Bündel nach C. Die Skizze veranschaulicht den speziellen Fall, bei dem die Ausgangsblende der Strahlung in die Antikathode verlegt ist[1]); dies bedingt eine verkleinerte Abbildung der Ausgangsblende A auf dem photographischen Film und ermöglicht, ein einfallendes Bündel großer Winkelöffnung zu verwenden, was beides dazu beiträgt, die Intensität der Reflexionen zu vergrößern. Bei diesem Verfahren wird

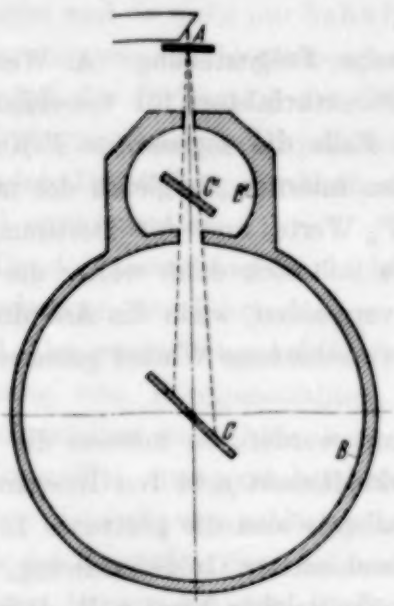


Fig. 1. Methodik der Tauchschicht. Die Reflexionen in der Zwischenkamera an der Tauchschicht C' dienen als Maß für die einfallende Intensität.

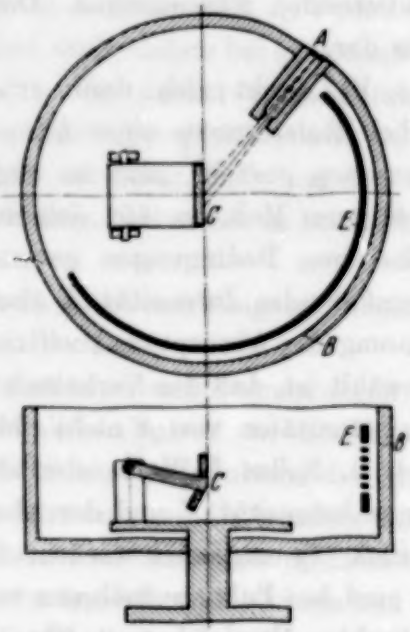


Fig. 2. Methodik der alternierenden Schichten. Die zu vergleichenden Pulverschichten sind an dem schwenkbaren Träger C angebracht; gleichzeitig mit C verschiebt sich die Rasterblende E.

die absolute Bestimmung im wesentlichen auf eine Vergleichsmessung zurückgeführt und ein unbekannter F-Wert im Maße eines bekannten F-Wertes der Eichsubstanz bestimmt.

Ähnliches leistet eine Anordnung, bei der Reflexionen von zwei Pulvern verglichen werden, die abwechselnd für bestimmte Zeitintervalle in den Strahlengang gebracht werden. In einer Ausführung, die Fig. 2 andeutet, bilden die zwei flachen Pulverschichten in C zwei Seiten eines um eine horizontale Achse schwenkbaren Prismas, die durch eine Kippbewegung abwechselnd in den Strahlengang gebracht werden können. Eine rasterartige, in ihrer Längsrichtung unterteilte Blende E vor dem photographischen Film in B kann um die Spalthöhe gehoben und gesenkt werden und läßt je nach ihrer Stellung alternierende Streifen des Films frei. Es können so durch entsprechenden Wechsel von Pulverschicht und Rasterstellung

[1]) J. Brentano, Proc. Phys. Soc. **37**, 184, 1925; Nature **136**, 988, 1935.

die Reflexionen von zwei Pulverschichten auf benachbarten Streifen registriert und aufeinander bezogen werden, wenn das Verhältnis der Expositionszeiten für die zwei Schichten festgelegt ist. Die Skizze zeigt den Fall, wo Ausgangsblende A und photographischer Film in B gleichen Abstand von der Pulverschicht haben; eine rotierende Blende, der wir uns bei Messungen bedienen, die einen größeren Winkelbereich umfassen, ist zur Vereinfachung weggelassen, ebenso in Fig. 1. Für den Debye-Stab kann ein analoges Verfahren angewandt werden. Brindley und Spiers haben unabhängig von uns eine ähnliche Anordnung benutzt[1]). In der Art, wie sie sie beschreiben, werden die Reflexionen von den zwei Pulverschichten auf demselben Filmstreifen überlagert. Sie haben damit andere Ziele vor Augen als die, die wir mit der Anordnung verfolgen, auf die wir im letzten Abschnitt zurückkommen. Außer zur quantitativen Auswertung der Intensitäten, die hier zur Diskussion steht, kann die Substitutionsmethodik, bei der die Reflexionen auf benachbarten Streifen des photographischen Films registriert werden, auch sonsthin zum Vergleich der Reflexionen von zwei Pulvern dienen, unter Einhaltung von ähnlichen Bedingungen für beide Aufnahmen.

5. Diesen Verfahren der Tauchschicht und der alternierenden Streifen ist gemeinsam, daß sie die explizite Messung der einfallenden Strahlung vermeiden, daß indessen der Absorptionskoeffizient für die auszuwertenden Pulverschichten bekannt sein muß. Abgesehen von der Unsicherheit der Absorptionskorrektur im Falle des dünnen Debye-Stabes, auf die wir hingewiesen haben, ist das Einsetzen von numerischen Werten für den Absorptionskoeffizienten μ in (1) allgemein erschwert, weil in (1) der Wert verlangt ist, der der betreffenden mit Bindemittel durchsetzten Pulverschicht eigentümlich ist. Um die numerische Bestimmung zu vermeiden, haben wir zur Methodik der quantitativen Pulvermischung gegriffen, bei der der Absorptionskoeffizient beim Vergleich der Reflexionen von verschiedenen Bestandteilen der Mischung eliminiert ist. Das Verfahren ist an anderer Stelle[2]) diskutiert worden. Es sei hier nur betont, daß die Methodik ein hinreichend unterteiltes und durchmischtes Pulver voraussetzt, und daß ihr Schranken gezogen sind, wo hinreichend kleine Teilchen nicht vorliegen. Die Voraussetzungen sind indessen bei solchen Pulvern erfüllt, bei denen die Teilchen, als Einzelkristallite betrachtet, dem Erfordernis vernachlässigbarer Extinktion ge-

[1]) G. W. Brindley u. F. W. Spiers, Proc. Leeds Phil. Soc. **3**, 73, 1935. — [2]) J. Brentano, l. c.

nügen[1]), so daß für solche Teilchen die Methodik der Zumischung keine weitergehende Bedingung der Unterteilung auferlegt als die, die eingehalten werden muß, um Extinktionsfehler zu vermeiden, die ihrer Natur nach nicht von der besonderen Methodik abhängen. Baxter und der Verfasser haben beschrieben, wie Pulver aus solchen Teilchen zweckmäßig mit einer Trennsubstanz durchsetzt werden, um die Bildung größerer Kristallite bzw. größerer Mosaikblöcke zu vermeiden. Wir fanden keine Schwierigkeit mit solchen Pulvern in reproduzierbarer Weise Mischschichten herzustellen, bei denen das Intensitätsverhältnis P_{b_1}/P_{b_2} innerhalb der Meßgenauigkeit von 2% quantitativ dem jeweiligen Mengenverhältnis m_1/m_2 entsprach.

6. Wird das Streuvermögen von zwei Atomarten verglichen, die in Form einer chemischen Verbindung vorliegen, so ist die innige Durchmischung aufs vollkommenste gewährleistet. Die Beiträge der einzelnen Atomarten zu den Reflexionen des gemeinsamen Gitters können dann durch das bekannte Verfahren der additiven und subtraktiven Reflexionen getrennt werden. Dieses ist auf Legierungen anwendbar in den besonderen Fällen, wo die betreffenden Atomarten im Gitter vertauschbar sind. Schäfer hält dieses Verfahren dem der Pulvermischung wesentlich überlegen und zieht es heran, um die Fehler, die bei groben Mischpulvern auftreten, auszuwerten[2]). Wir haben bei einem Teil unserer Dispersionsmessungen das Verfahren der additiven und subtraktiven Reflexionen benutzt und haben darauf hingewiesen, warum es für unsere spezielle Aufgabe nicht geeignet schien[3]). Die prinzipielle Schwierigkeit, die bei Legierungen besondere Beachtung verdient, liegt darin, daß die Wärmefaktoren, die den einzelnen Atomarten in der Legierung zu-

[1]) Es könnte eingewendet werden, daß die Betrachtung so kleiner Teilchen ohne praktisches Interesse sei, indem der Mosaikaufbau größerer Teilchen zu genügender Unterteilung führe, um Extinktionsfehler auszuschließen; nach unserer Erfahrung ist dies nicht allgemein der Fall. — [2]) K. Schäfer, l. c. — [3]) A. Baxter u. J. Brentano, l. c. Die additive und subtraktive Verwertung der gemessenen Reflexionsintensitäten P_b bringt es mit sich, daß die abgeleiteten F-Werte sehr empfindlich sind gegenüber geringen Fehlern der gemessenen Reflexionen. Aus diesem Grunde macht sich auch eine Unsicherheit über die den einzelnen Atomarten zukommenden Wärmeterme bei diesem Verfahren besonders fühlbar. Im Hinblick auf diese Umstände möchten wir auch die quantitative Bedeutung unserer eigenen Werte für Jodkalium (ZS. f. Phys. **70**, 74, 1931), die nach der additiven und subtraktiven Methodik gewonnen waren, einschränken. Die Ergebnisse sind qualitativ durch eine größere Zahl ähnlicher Beobachtungen gestützt. Nach dem oben Gesagten entsprechen jedoch diese früheren Bestimmungen, bei denen die Wärmefaktoren unberücksichtigt blieben und bei denen die Meßtechnik noch wenig ausgebildet war, nicht den Anforderungen an eine genauere quantitative, additive und subtraktive Auswertung.

kommen, von denen der betreffenden Atome im einheitlichen Metallgitter abweichen und im allgemeinen nicht bekannt sind. Dieser Umstand, auf den Schäfer nicht hinweist, kann in den Fällen, wo die Temperaturterme stark abweichen, die Ergebnisse wesentlich beeinflussen.

Im vorhergehenden wurde versucht, die Verfahren, die bei der quantitativen Auswertung von Intensitätsmessungen an Kristallpulvern in Frage kommen, den Aufgaben entsprechend zu sondern und speziell das Anwendungsgebiet der Methodik der Pulvermischung abzugrenzen. Diese Methodik scheint dort den Verhältnissen am besten zu entsprechen, wo Strukturfaktoren verglichen werden sollen, die zu verschiedenen Substanzen gehören, und wo Teilchen vorliegen, die genügend klein sind, um als Einzelkristallite keine Extinktionsfehler zu ergeben.

7. Es soll indessen ein Umstand nicht unerwähnt bleiben, dem Baxter und der Verfasser bei ihren Dispersionsmessungen begegneten, nämlich die Unstetigkeit des Hintergrundes. Wir wollen darüber gemeinsam noch eingehender berichten. Da die Verhältnisse, wie es scheint, bei Pulveraufnahmen nicht beachtet werden, so sei auf sie hingewiesen, soweit es für die vorliegende Übersicht wesentlich ist.

Die Reflexionen monochromatischer Röntgenstrahlung werden auf einem Hintergrund beobachtet im speziellen Falle photographischer Registrierung als „Linien" auf einer allgemeinen Schwärzung. Ein Teil dieses Hintergrundes rührt von allgemein gestreuter Compton- und Fluoreszenzstrahlung her, die von der Pulverschicht ausgeht, ein anderer Teil von der regelmäßigen Reflexion der weißen Strahlung der Antikathode an den Netzebenenscharen des Pulvers, und für diesen Teil gilt, daß für einen gegebenen Netzebenenabstand jede Wellenlänge nach bestimmten Richtungen gestreut wird, so daß den einzelnen Stellen des Hintergrundes bestimmte Wellenlängen zugeordnet sind. Die sprunghaften Änderungen der Intensität der weißen Strahlung für die Wellenlängen der Absorptionskanten der durchsetzten Schichten (Antikathode, Filter und Bestandteile der Pulverschicht) entsprechen deshalb Stufen in der Stärke des Hintergrundes. Jede Netzebenenschar gibt Anlaß zu einer Reihe solcher Stufen für die verschiedenen Absorptionskanten, zu denen noch die Empfindlichkeitsstufen der photographischen Schicht, die den Silber- und Bromkanten entsprechen, hinzutreten. Die Stufen, die den verschiedenen Gitterabständen der Netzebenenscharen eines Pulvers entsprechen, überlagern sich winkelverschoben. Die einzelnen Stufen sind nicht sehr ausgesprochen, da die Reflexion der weißen Strahlung an jeder einzelnen Ebenenschar nur einen kleinen Bruchteil des Hintergrundes bildet, doch sind die stärkeren Stufen

deutlich beobachtbar; wo sie innerhalb der Breite oder in die unmittelbare Nachbarschaft einer Linie fallen, beeinträchtigen sie sehr wesentlich deren Meßbarkeit. Es ist dies der Grund, warum wir in unseren Messungen eine Auswahl der Linien trafen und nur solche Reflexionen heranzogen, deren Meßbarkeit nicht durch benachbarte Stufen beeinträchtigt war. Dies schien besser, als eine größere Zahl von Reflexionen zu benutzen, deren Messung mit systematischen Fehlern behaftet ist. Bei dem Mischpulver ist indessen die Zahl der Linien, die durch benachbarte Stufen beeinträchtigt ist, größer als bei einem Pulver aus einer einheitlichen Substanz, wegen der größeren Zahl von Reflexionen und eventuell von Absorptionsstufen[1]), und aus diesem Grunde wandten wir neuerdings der Methodik getrennter alternierender Schichten, die wir unter 4. besprochen haben, größere Aufmerksamkeit zu für solche Fälle, wo es gilt, bestimmte Linien zu beobachten, die im Mischpulver nicht frei von Überlagerungen sind. Es ergibt sich dann die Schwierigkeit, die Absorption zu berücksichtigen und Absorptionsfehler beim Bezug von Reflexionen verschiedener Substanzen aufeinander zu vermeiden. Bei den Dispersionsmessungen waren wir in der Wahl der Reflexionen frei, und da war es angezeigt, die Methodik der quantitativen Mischung anzuwenden.

Manchester, 27. Dezember 1935.

[1]) Bei den Messungen von Baxter und dem Verfasser wurden Aluminium und Quarz als Beimengungen benutzt, die Zahl der Absorptionskanten wurde durch sie also nicht vermehrt.

Diffuses Licht und Polarisation trüber Medien.

Von **H. v. dem Borne** in Berlin (Flugwetterwarte).

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1936.)

An Rauchen und Dämpfen ist mit Kupferoxydulzellen in zwei Spektralbereichen — um 0,55 und 1,00 μ — das Streulicht und mit dem Auge die Polarisation gemessen. Die so gewonnene Zerstreuungsfunktion (ZF.) zeigt in ihrer Anwendung auf die Atmosphäre befriedigende Übereinstimmung mit vorliegenden Messungen. Mit Arbeiten anderer Autoren ist die ZF. nur vergleichbar, soweit sich diese Arbeiten mit ähnlichen Suspensionen befassen. Die Theorie von Mie (Blumer-Schirmann) ergibt wesentlich andere ZF., während die von Pokrowski befriedigende Werte liefert. Die Polarisationswerte weichen von denen anderer Autoren wesentlich ab, sie liegen im Vergleich zu Messungen in der Atmosphäre zu hoch. Die Theorie liefert hierfür keine ähnlichen Werte.

Neben der Absorption der permanenten Gase, des Wasserdampfes und Ozons spielt in der Atmosphäre eine wesentliche Rolle für ihren Strahlungshaushalt die Extinktion der Strahlung durch die Moleküle und die Aerosole; nur ein gewisser Prozentsatz dieses der direkten Sonnenstrahlung verlorengegangenen Betrages gelangt als Himmelsstrahlung wieder zur Erde. Zur Kenntnis dieser ganzen Vorgänge ist neben der theoretisch einwandfrei geklärten und experimentell wenigstens teilweise bestätigten Theorie Rayleighs bzw. Einsteins für die diffuse Zerstreuung der Moleküle wesentlich die experimentelle Bestimmung der wohl zum erstenmal von Gruner[1]) definierten *Zerstreuungsfunktion* (ZF.) *für die gröberen Aerosole*. Der Zweck dieser Arbeit ist die Ermittlung dieser ZF., ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge der Strahlung sowie von der Beschaffenheit der Aerosole; außerdem wurde die Polarisation dieser Aerosole sowie ihre Absorptionsfähigkeit — d. h. die Umwandlung von Strahlung in kinetische Wärmeenergie durch das Aerosol — untersucht.

Die Abhandlung gliedert sich in drei Teile, deren erster die Meßanordnung sowie deren theoretische und experimentelle Grundlage behandelt, daran schließen sich die Meßergebnisse an, über die vom Einzelnen auf das Spezielle eingehend berichtet wird, endlich seien einige Anwendungen der hier gewonnenen Ergebnisse auf die Atmosphäre gemacht. Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit theoretischen Berechnungen und Meßergebnissen anderer Autoren schließt sich dem Bericht über die Meßergebnisse an.

---

[1]) P. Gruner, Beitr. z. Phys. d. fr. Atm. **8**, 120, 1919.

Zu den Messungen wurde nach vielen Vorversuchen folgende Apparatur als die brauchbarste befunden (vgl. Fig. 1). In einem geschlossenen, innen gut geschwärzten Behälter mit den Maßen $50 \times 30 \times 20$ cm^3 wurde Rauch erzeugt; der Behälter trug seitlich je ein mit einer planen Quarzplatte verschlossenes Loch, um ein paralleles Strahlenbündel hineinzuschicken. An dem Deckel war im Inneren des Behälters ein Arm angebracht, der von außen gegen den Lichtstrahl gedreht werden konnte und gleichzeitig parallel zu ihm verschiebbar war. Diese Bewegungen des Armes konnten ohne Entweichen von Rauch ausgeführt werden. Der Behälter war allseitig lichtdicht.

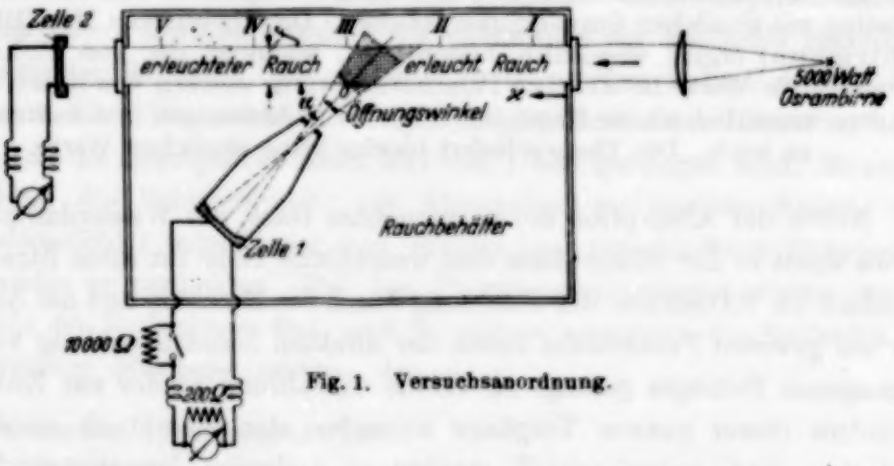


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Um einen gut meßbaren Betrag an gestreuter Strahlung zu erhalten, mußte zu den empfindlichsten Meßaggregaten auf der einen Seite und zu den größten Intensitäten des primären Lichtes (5000 Watt-Kinoprojektionslampe) und verhältnismäßig großen Rauchdichten auf der anderen Seite gegriffen werden. Selbstverständlich kann man über ein gewisses Maximum der Rauchdichte nicht hinausgehen, da bei gar zu großen Rauchdichten die diffuse Strahlung, ehe sie zur Messung gelangt, schon wieder stärker geschwächt ist, als der Gewinn durch die Verdichtung des Rauches beträgt. Die Anbringung des Armes im Innern des Behälters erwies sich als das Zweckmäßigste, da so zwischen dem Meßgerät und der diffusen Strahlung jede schädliche Reflexion, die eventuell noch winkelabhängig ist, an Scheiben vermieden werden konnte. Thermoelemente waren zu den Messungen nicht brauchbar, da der Behälter für die diffuse Strahlung als schwarzer Körper wirkte, die Luft sich also sehr stark erwärmte und ein Nullpunktsgang vorhanden war, der den Meßeffekt vollkommen überdeckte. Aus diesem Grunde wurde zu Kupferoxydulzellen gegriffen; diese Zellen waren untersucht einmal auf ihre spektrale Empfindlichkeit, über die in den Meßergebnissen berichtet wird, sodann auf die Proportionalität zwischen

Belichtungsintensität und Ausschlag, die sich bei den geringen Intensitäten als erfüllt erwies. Störend macht sich bei diesen Zellen lediglich der starke Temperaturgang bemerkbar, insofern als ihre Empfindlichkeit mit der Temperatur sich ändert. Dieser konnte jedoch durch die Art der Mittelung weitgehend ausgeglichen werden. Die Messungen wurden für jede Meßreihe symmetrisch angeordnet, so daß für jeden einzelnen Meßpunkt zwei Werte vorhanden waren, die von dem Symmetriepunkt der Meßreihe denselben Zeitabstand haben. Mit dieser Anordnung der Meßpunkte lassen sich auch gleichzeitig die Änderungen der Strahlung, die durch eine Änderung der Rauchdichte bedingt sind, ausschalten.

Die in die Zelle gelangende Intensität ist — Konstanz des primären Lichtes vorausgesetzt — abhängig von der Dichte der Aerosole, dem Streuwinkel α und der bei dem betreffenden Streuwinkel in dem Öffnungswinkel der Zelle liegenden strahlenden Masse. Die Messung soll die Abhängigkeit von dem Streuwinkel allein liefern, während die beiden anderen Ursachen ausgeschlossen werden müssen. Verhältnismäßig leicht läßt sich die Abhängigkeit von der strahlenden Masse erfassen, die lediglich von den geometrischen Bedingungen der Apparatur abhängt. Um die Abhängigkeit von der Dichte der Aerosole und der Abnahme der Lichtstärke im Strahlengang auszuschließen, wurde folgendermaßen vorgegangen (vgl. Fig. 1).

Die unter dem Winkel α in die Zelle gelangende Intensität ist

$$J_\alpha = \int \frac{C \cdot \varphi(\alpha)\, i_x}{\left(r + \frac{f}{\sin\alpha}\right)^2} e^{-a\left(r + \frac{f}{\sin\alpha}\right)} \mathrm{d}v,$$

wobei C eine Konstante, $\varphi(\alpha)$ die gesuchte ZF., i_x die Intensität an der Stelle x ist, deren Streulicht auf dem Wege zur Zelle proportional $e^{-a\left(r+\frac{f}{\sin\alpha}\right)}$ geschwächt wird, wenn a den Extinktionskoeffizienten pro cm bezeichnet, der mit Hilfe der zweiten Zelle am Austritt der Strahlung aus dem Rauchbehälter bestimmt wird, und r die Entfernung der Zelle vom Drehpunkt 0 ist; f, α und x sind aus der Figur zu entnehmen und das Integral über die Grenzen des Volumens zu erstrecken, das der Kegel des Öffnungswinkels aus dem erleuchteten Rauchstrahl ausschneidet. Ist dieser Öffnungswinkel klein, so kann man anstatt des erforderlichen Volumens, das einen schiefen Kegelstumpf darstellt, einen geraden Kegelstumpf einführen; es sind dann die in der Figur punktiert angelegten Flächen zu viel bzw. zu wenig gerechnet. Der hiermit begangene Fehler wird gleich Null, wenn sich die Intensität über x linear ändert, was bei dem kleinen Öffnungswinkel (10^0 bzw. 5^0) erfüllt

ist. Es wächst dann der Querschnitt des Kegelstumpfes proportional $(r + f/\sin\alpha)^2$ und das Integral wird zu

$$J_\alpha = \int C\,\varphi(\alpha)\, i_x\, e^{-a\left(\frac{f}{\sin\alpha}+r\right)}\,\mathrm{d}\,v'.$$

Die Werte der Integrale

$$V'_\alpha = \int i_x\, e^{-a\frac{f}{\sin\alpha}}\,\mathrm{d}\,v'$$

wurden folgendermaßen berechnet. Ein Maß für die Intensität i_x wurde an den Stellen I bis V unter $\alpha = 90^0$ durch Parallelverschieben der Zelle gewonnen. Diese Intensität wurde graphisch aufgetragen (Fig. 2), dann an der so gewonnenen Kurve der zu jeder Stelle x gehörende Extinktionskoeffizient $e^{-a\frac{f}{\sin\alpha}}$ angebracht. Da das gesuchte Volumen $V\alpha'$ proportional der Achse des Kegels ist, soweit diese in dem erleuchteten Rauchstrahl liegt, so liefert

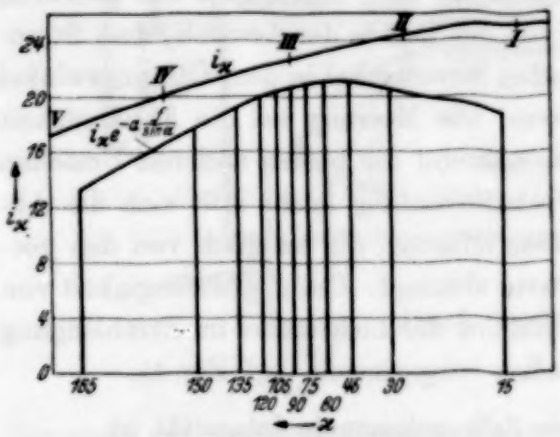


Fig. 2. Auswertungsdiagramm.

$$\cos\alpha\, V_\alpha = \int_0^{x_a} i_x\, e^{-a\frac{f}{\sin\alpha}}\,\mathrm{d}\,x$$

einen Wert, der dem gesuchten V'_α proportional ist. Auf graphischem Wege lassen sich diese Integrale leicht bestimmen, wenn wir die gegebene Kurve in den Grenzen $x = 0$ bis $x = f\,\mathrm{ctg}\,\alpha$ ausplanimetrieren, da wir damit den Wert $(\cos\alpha\, V_\alpha - V_{90})$ erhalten. Dabei ist

$$\frac{\cos 75\, V_{75} - V_{90}}{\cos 75} + \frac{\cos 105\, V_{105} - V_{90}}{\cos 105} = V_{75} + V_{105}$$

und

$$V_{90} = \frac{V_{75} + V_{105}}{2}\cos 15.$$

Bilde ich nun aus dem gemessenen J_α und dem berechneten V_α den Quotienten $J_\alpha/V_\alpha = C \cdot \varphi(\alpha)$, so gewinne ich die ZF., bei der nun C stets so bestimmt ist, daß $\varphi(90) = 1$ ist. Die unten mitgeteilten $\varphi(\alpha)$-Werte sind auf diese Weise gewonnen worden, wobei für die Winkel 165^0 bis 15^0 mit einem wirksamen Öffnungswinkel von 10^0 und für die Winkel von 45^0 bis 6^0 bzw. 3^0 mit einem solchen von 5^0 gemessen wurde. Die letzte Gruppe von Werten wurde so gewonnen, daß mit Hilfe der Werte für 45^0, 30^0 und 15^0 die Werte für 10^0 bis 3^0 auf $\varphi(90^0) = 1$ reduziert wurden.

Um die großen Intensitätsunterschiede bei einer Messung erfassen zu können, war nach Angabe von Fig. 1 ein wahlweise einschaltbarer Widerstand von $10^4\,\Omega$ eingebaut, der eine Empfindlichkeitsverminderung der ganzen Meßanordnung ergab, die für jede Registrierung einzeln bestimmt wurde. An die beiden in Fig. 1 dargestellten Zellen waren zwei Galvanometer angeschlossen, die gleichzeitig photographisch auf einem Bogen registrierten. Während der Messung — es wurden vorwiegend die Abendstunden nach 23 Uhr dazu benutzt — wurde auf Konstanz des Netzstromes geachtet, dessen tatsächliche Schwankung höchstens 5% in den registrierten Ausschlägen betrug. Die sich aus der Nullpunkts- und Ablesegenauigkeit der Registrierung ergebende Fehlergröße überschreitet nicht $\pm$ 5%, sie ist für die größeren Werte natürlich kleiner. Durch die Kombination der beiden mit Fehlern behafteten Werte J_α und V_α, sowie durch Bestimmung des Extinktionskoeffizienten, die mit Hilfe der Zusatzzelle für die durchgehende Strahlung ausgeführt wurde, mag der Fehler noch etwas erhöht werden; die gemessenen Unterschiede unter den einzelnen Registrierungen überschreiten jedoch diese Grenze, so daß man für sie wohl tatsächliche Schwankungen verantwortlich machen muß.

Da eine Messung in engeren Spektralbereichen sich mit den gegebenen Mitteln als nicht durchführbar erwies, sollte wenigstens die Abhängigkeit *eines* $\varphi(\alpha)$-Wertes von der Wellenlänge untersucht werden. Die in dem Behälter verbleibende Strahlung ist

$$J_{0\lambda}(1 - e^{-a_\lambda \cdot x}) = J_{0\lambda}(1 - q_\lambda).$$

Dieser Strahlung muß die Intensität der Streustrahlung S_λ proprotional sein, also

$$S_\lambda = c_\lambda \cdot J_{0\lambda}(1 - q_\lambda)$$

oder

$$c_\lambda = \frac{S_\lambda}{J_{0\lambda}(1 - q_\lambda)}.$$

Hierbei ist allerdings die sekundäre Extinktion der gestreuten Strahlung vernachlässigt, die sicher zum Teil durch die sekundäre Diffusion wieder ausgeglichen wird. Wäre jedoch ein Einfluß der sekundären Extinktion vorhanden, so müßte sich das dadurch bemerkbar machen, daß die Werte c_λ für große q_λ-Werte zu klein sind und umgekehrt. Wie wir unten sehen werden, ist dies nicht der Fall.

Die Messungen der Polarisationsgröße wurden mit einem Martensschen [1]) Polarisationsphotometer vorgenommen, wobei besonders auf Fäl-

[1]) F. F. Martens, Phys. ZS. **1**. 299, 1900.

schung der Messungen durch das Licht geachtet wurde, das von den Wänden des Behälters reflektiert wird. Auch war jede Glas- oder Quarzplatte zwischen dem Rauch und dem Polarisator vermieden; die Messungen wurden in einer Dunkelkammer vorgenommen, in die das Licht von einem anderen Raume lediglich in den Rauchbehälter hineingeleitet wurde, so daß auch jeder Einfluß von störendem Licht von außen vermieden war. Messungen mit einem sehr lichtstarken Leissschen Quarzspiegel-Monochromator erwiesen sich als nicht brauchbar, da bereits teilweise polarisiertes Licht in den Rauchbehälter gelangte. Eine Trennung der verschiedenen Spektralbereiche konnte nur mit Farbfiltern vorgenommen werden.

Kapitel I.

In Fig. 3 ist die aus allen 42 Einzelmessungen gewonnene mittlere ZF. dargestellt. Hierbei sind gemittelt die Messungen in den mit den beiden

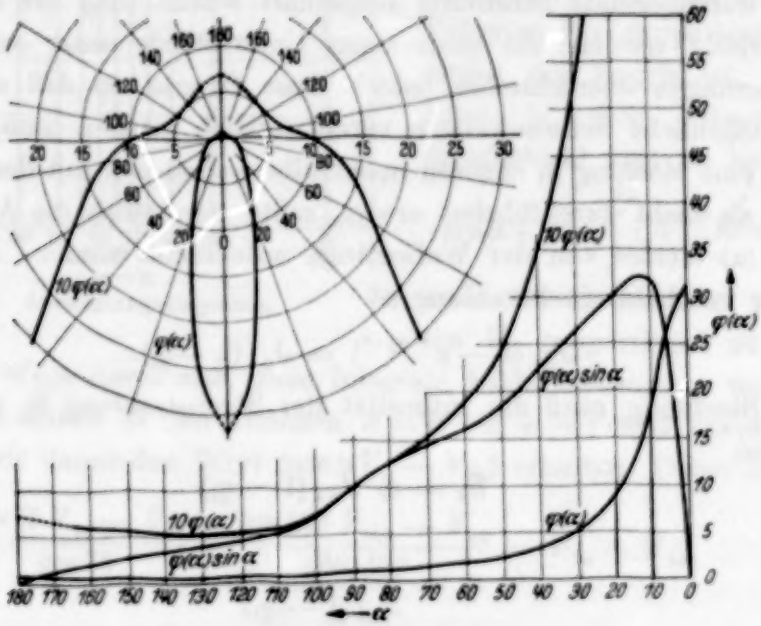


Fig. 3. Zerstreuungsfunktion.

Zellen (vgl. Fig. 4) gegebenen Spektralbereichen und sämtlichen drei Rauch arten (trockener und feuchter Zigarettenrauch, sowie NH_4Cl-Dämpfe). Die kurzwellige Zelle weist bei der verwendeten Birne ein Maximum der Empfindlichkeit bei 0,55 μ auf, die langwellige bei 1,00 μ. Diese spektralen Empfindlichkeiten sind so gewonnen, daß die mit der Birne bei der vorhandenen Spannung und mit der Zelle gemessenen Werte lediglich auf gleiche Spektralbreite — wegen der verschieden starken Dispersion des Monochromators — reduziert wurden.

Die Kurve in Fig. 3 zeigt ein Minimum bei 125° und steigt von 40° ab sehr steil an. Der Anstieg hält bei 3° noch deutlich an. Diesem Wert bei 3° soll jedoch keine allzu große Bedeutung beigelegt werden, weil bei ihm sich die Aberration des primären Lichtes sehr stark störend bemerkbar machte — sie wurde wohl rechnerisch berücksichtigt, beträgt aber nicht wie bei den Werten 10° und 6° nur wenige Prozente der diffusen Strahlung, sondern liegt in derselben Größenordnung.

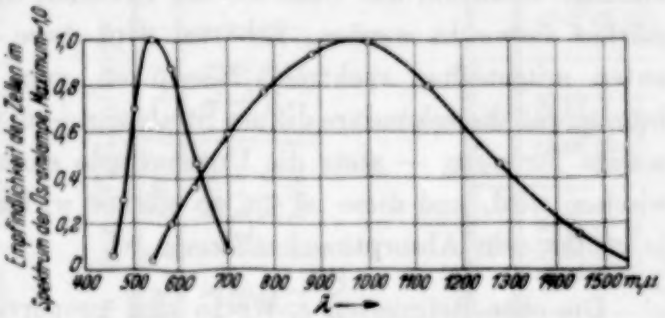


Fig. 4. Empfindlichkeitskurven.

Eine deutliche Abhängigkeit von der Rauchart ist, wie Tabelle 1 zeigt, nur bei den großen Abbeugungswinkeln, also im „reflektierten" Licht zu erkennen, wobei die Unterschiede ebenso durch die Größe der Teilchen — trockener Zigarettenrauch $r = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$cm und feuchter $r = 2 \cdot 10^{-5}$cm — bedingt zu sein scheinen, als durch die Form oder Art der Teilchen, wie das Beispiel der NH_4Cl-Dämpfe zeigt. Neben dieser durch die Teilchen bedingten Variation der ZF. ist noch eine mit der Wellenlänge vorhanden, die auch aus Tabelle 1 ersichtlich ist; mit zunehmender Wellenlänge zeigt die ZF. bei den großen Streuwinkeln kleinere Werte, bei den kleineren Winkeln größere Werte. Die ZF. wird also mit zunehmender Wellenlänge steiler. Diese Abhängigkeit ist sicher durch einen systematischen Fehler bedingt. Trägt man nämlich die φ_{15}-Werte in Abhängigkeit von der Dichte (Absorptionskoeffizient) der Rauche auf (Fig. 5), so zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit von der Rauchdichte derart, daß mit zunehmender Rauchdichte die ZF. für φ_{15} kleinere Werte ergibt. Da jeder Rauch mit zunehmender Wellenlänge in diesen Bereichen eine geringere optische Dichte

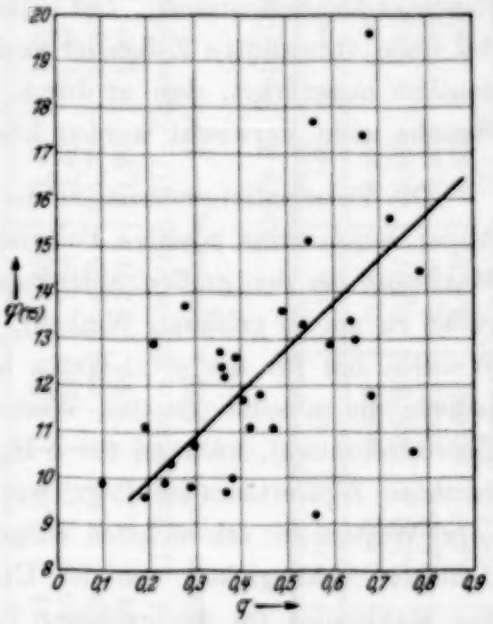


Fig. 5. Beziehung zwischen Streulicht und Rauchdichte.

hat, so muß mit einem Wachsen der Wellenlänge genau so eine Vergrößerung des φ_{15}-Wertes verknüpft sein wie mit abnehmender Absorption, wo nun die Abhängigkeit des φ_{15}-Wertes von der Rauchdichte ihren Grund darin hat, daß mit zunehmender Rauchdichte bzw. Absorption durch die sekundäre Diffusion die Unterschiede zwischen den einzelnen $\varphi(\alpha)$-Werten stärker verwischt werden. Erhärtet wird diese Ansicht einmal durch die unten mitgeteilten spektralen Messungen, zum anderen durch die Überlegung, daß die sekundäre diffuse Strahlung — d. h. also die zwei- und mehrmalige Streuung — stets die Unterschiede einer Winkelabhängigkeit verwischen wird, und diese ist um so stärker wirksam, je dichter der Rauch, je größer sein Absorptionskoeffizient ist.

Die oben definierten c_λ-Werte sind proportional dem Prozentsatz der gesamten Extinktion, der in einen bestimmten Winkel gestreut wird, sie sind, wie Tabelle 2 zeigt, nicht konstant, sie nehmen mit wachsender Wellenlänge ab; d. h. wir erhalten bei gleichbleibender Intensität und bei gleichbleibender Extinktion für größere Wellenlängen eine weniger steile ZF., also gerade das Gegenteil von dem oben gefundenen Ergebnis. Diese Abhängigkeit macht sich um so stärker bemerkbar, je gröber die Teilchen sind (feuchter Zigarettenrauch). Der Unterschied in den beiden Spektralgebieten der oben verwandten Zellen ist auch nur für feuchten Zigarettenrauch so deutlich ausgeprägt, daß er durch die Abhängigkeit von der Dichte der Rauche nicht verwischt werden konnte (Tabelle 1).

Die Polarisationsmessungen im weißen Licht (Osram-Nitralampe und Auge) zeigen stets positive Polarisation und ergeben ein sehr deutliches Maximum bei den großen Ablenkungswinkeln (Tabelle 3). Dies Maximum rückt zu um so größeren Winkeln, je steiler der Anstieg zu den größeren Winkeln hin für die $\varphi(\alpha)$-Werte ist (feuchter Zigarettenrauch), erreicht jedoch die absolut größten Werte für den feinsten Rauch (trockener Zigarettenrauch), während für NH_4Cl das Maximum noch unter dem für feuchten Zigarettenrauch liegt, wie ja auch hier das Minimum in den $\varphi(\alpha)$-Werten am schwächsten ausgeprägt ist, obgleich man bei einer eindeutigen Abhängigkeit von der Größe der Teilchen den kleinsten Wert des Maximums für die gröbsten Teilchen (feuchten Zigarettenrauch) erwarten sollte. Soweit die hier verwendeten Teilchen nicht wesentlich anderen Zuständen unterworfen sind als die in der Atmosphäre, darf man also scheinbar nicht ohne jegliche Einschränkung annehmen, daß die Teilchen durch die Wasseranlagerung „gerundet" werden und dadurch optisch ähnlich werden, es bleibt scheinbar trotz der zweifellos vorhandenen Wasser-

Tabelle 1. Gemessene Zerstreuungsfunktion.

	$\alpha =$	165	150	135	120	105	90	75	60	45	30	15	10	6	3
Gesamtmittel (42)		0,607	0,543	**0,521**	0,525	0,616	1,00	1,39	1,85	2,89	5,24	11,9	18,4	25,3	(28,7)
Zigarettenrauch trocken	$\lambda = 0{,}55\ \mu$ (11)	0,780	0,710	0,540	**0,493**	0,570	1,00	1,44	1,90	2,54	5,05	10,6	21,2	31,4	(36,6)
	$\lambda = 1{,}0\ \mu$ (8)	0,660	0,501	**0,481**	0,651	0,617	1,00	1,60	1,97	3,29	5,76	12,8	15,7	19,5	(23,0)
Zigarettenrauch feucht	$\lambda = 0{,}55\ \mu$ (6)	1,04	0,678	0,484	**0,445**	0,465	1,00	1,29	1,67	2,68	5,36	14,1	16,1	27,7	(28,6)
	$\lambda = 1{,}0\ \mu$ (6)	0,515	**0,443**	0,470	0,527	0,664	1,00	1,44	1,90	3,23	6,46	12,6	13,6	20,2	(23,0)
NH_4Cl . . .	$\lambda = 0{,}55\ \mu$ (7)	0,376	**0,375**	0,415	0,502	0,657	1,00	1,21	1,71	2,55	4,46	10,2	23,6	27,0	—
	$\lambda = 1{,}0\ \mu$ (4)	0,501	**0,401**	0,416	0,526	0,720	1,00	1,55	2,42	3,63	6,63	14,1	17,5	25,5	—

Die Ziffern in Klammern geben die Anzahl der gemittelten Messungen.

Tabelle 2. Die Konstante c_λ für $\alpha = 15^0$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

$\lambda =$	0,460	0,481	0,511	0,545	0,587	0,636	0,702	0,780	0,883	1,00	1,13	1,28	1,45 μ
I. (15) . .	1,44	1,35	1,37	1,36	1,46	1,44	1,30	1,21	1,15	1,09	1,01	1,00	1,06
II. (5) . .	1,30	1,16	1,22	1,28	1,40	1,49	1,28	1,21	1,15	1,11	1,03	1,00	1,23
III. (5) . .	1,68	1,66	1,69	1,65	1,71	1,64	1,49	1,36	1,27	1,13	1,04	1,00	0,96
IV. (5) . .	1,34	1,22	1,22	1,21	1,32	1,30	1,17	1,11	1,07	1,01	1,01	1,00	1,07

I. Gesamtmittel, II. Zigarettenrauch trocken, III. Zigarettenrauch feucht, IV. NH_4Cl.
Sämtliche c_λ-Werte bei $\lambda = 1{,}28\ \mu$ gesetzt $c_\lambda = 1{,}00$.

Tabelle 3. Polarisationswerte.

$\alpha =$	165	160	155	150	145	140	135	120	90	60	30	15
I. . . .	0,315	0,491	**0,512**	0,484	0,424	0,367	0,303	0,257	0,218	0,205	0,149	0,100
II. . . .	0,428	0,571	**0,572**	0,507	0,466	0,381	0,302	0,260	0,220	0,203	0,160	0,095
III. . . .	0,374	**0,545**	0,521	0,485	0,406	0,318	0,290	0,248	0,205	0,194	0,159	0,099
IV. . . .	0,243	0,358	0,443	**0,459**	0,400	0,402	0,316	0,263	0,230	0,217	0,138	0,105

I. Gesamtmittel, II. Zigarettenrauch trocken, III. Zigarettenrauch feucht, IV. NH_4Cl.

anlagerung immer noch eine gewisse Struktur der Teilchen erhalten; daß sie sich durch Wasseranlagerung vergrößern, ist bereits gezeigt worden[1]).

Neben dieser von der Art der Teilchen bedingten Abhängigkeit der Polarisation ist auch eine von der Dichte der Rauche festzustellen; die Polarisation ist um so größer, je dünner der Rauch ist. Diese Erscheinung findet ihre Begründung in der Depolarisation der sekundären diffusen Zerstreuung, die hier genau wie in der Atmosphäre wirkt. Eine spektrale Abhängigkeit konnte aus dem obenerwähnten Grunde leider nur mit Filtern gemessen werden. Jedoch zeigten sich zwischen den Werten für ein dunkelrotes Filter (Schott und Gen. F 4512) und für ein blaugrünes (Schott und Gen. F. 21 426) keine Unterschiede, die einigermaßen mit denen zwischen den Raucharten vergleichbar sind.

Für den ganzen Strahlungshaushalt der Atmosphäre ist es sehr wesentlich, zu wissen, wieviel von der extingierenden Wirkung der Aerosole auf Rechnung der diffusen Zerstreuung geht und wieviel auf die der reinen Absorption — Umwandlung in kinetische Wärmeenergie —. Die Theorie sagt hierüber gar nichts aus, so daß nur der Weg des Experiments übrig blieb, dem folgender Gedankengang zugrunde liegt: Wird ein bestimmtes Luftvolumen stärker erwärmt als die umgebende Luft, so wird es spezifisch leichter als diese und muß aufsteigen, sofern die Erwärmung dazu ausreicht. Diese aufsteigende Bewegung wird durch die Rauchbeimischung sichtbar gemacht und sie kann uns in ihrer Stärke ein Maß für die Erwärmung sein. Wird in dem bestrahlten Luftvolumen durch eine quantitativ erfaßbare Erwärmung eine gleich große oder stärkere Zirkulation erzeugt, als die nur bei der Wirkung des Aerosols vorhandene, so gibt uns diese Wärmemenge zum mindesten eine obere Grenze der maximal von dem Rauche absorbierten Energie.

Läßt man die Strahlung in den Rauch das eine Mal direkt einfallen, das andere Mal durch einen 30 cm dicken Wassertrog hindurchgehen, bevor sie in das zu untersuchende Aerosol gelangt, so zeigt sich in dem ersten Falle eine sehr deutlich ausgeprägte Zirkulation in dem Rauche, während im zweiten Falle nichts dergleichen zu beobachten war. Um den Einwand zu entkräften, daß hieran weniger die Absorption des Wasserdampfes schuld sei, als die verschieden große von dem Rauche zerstreute und damit auch absorbierte Energie, wurde der Lampenstrom und die Rauchdichte in einer Reihe von Versuchen so reguliert, daß in beiden Fällen $3 \cdot 10^{-3}$ cal

[1]) F. Linke u. H. v. dem Borne, Gerlands Beitr. z. Geophys. **37**, 49, 1932.

. min^{-1} cm^{-2} an einer bestimmten Stelle durch den Rauch absorbiert wurden, wobei im Falle des vorgeschalteten Wassertroges diese Absorption lediglich der diffusen Zerstreuung zuzuschreiben ist, während im anderen Falle auch daneben noch der Wasserdampf beteiligt ist. Auf Grund der von Hettner[1]) mitgeteilten Absorptionsbanden des Wasserdampfes und des Energiespektrums der Birne kann dann die von dem Wasserdampf absorbierte Energie berechnet werden, wenn der Dampfdruck bekannt ist. Dazu wurden die Absorptionsbanden bei 0,95, 1,13, 1,4, 1,9 und 2,6 μ in Intervalle von 0,025 μ eingeteilt und auf graphischem Wege das Mittel der Werte $e^{-a_\lambda \cdot M}$ in den Wellenlängenintervallen bestimmt. Die so gewonnenen Mittelwerte $a_\lambda \cdot M$ sind gemessen worden bei einem Strahlenweg von 109 cm und Dampf von 127° C bei Atmosphärendruck — leider enthält die Arbeit keine genauere Angabe über den Druck. Auf Grund der sich hieraus ergebenden absorbierend wirksamen Wasserdampfmenge läßt sich ein Extinktionskoeffizient für bei 20° gesättigter Luft und einen Strahlenweg von 1 cm berechnen, der Umrechnungsfaktor beträgt $1{,}095 \cdot 10^{-4}$. Werden diese so gewonnenen Extinktionskoeffizienten — also $a_\lambda \cdot M \cdot 1{,}095 \cdot 10^{-4} = a_\lambda$ — an dem Intensitätsspektrum der Birne (i_{s_λ}) angebracht, so ergibt sich mit $\Sigma i_{s_\lambda} \cdot (1 - e^{-a_\lambda}) = \Delta J$ der von dem Wasserdampf absorbierte Betrag. Die Werte i_{s_λ} können dadurch bestimmt werden, daß ein relatives Intensitätsspektrum der Birne bei der zur Messung verwendeten Spannung ermittelt wird und nun Σi_{s_λ} gleich der Intensität in $\text{cal}\,\text{min}^{-1}\,\text{cm}^{-2}$ gesetzt wird, die dem zur Messung der Absorption verwendeten Aktinometer von der Birne zugestrahlt wird. Bei 20° und gesättigter Luft wurden an der oben definierten Stelle im Strahlenweg von dem Wasserdampf $3 \cdot 10^{-5}$ $\text{cal}\,\text{min}^{-1}\,\text{cm}^{-3}$ absorbiert, so daß bereits 1% der von dem Rauch diffus zerstreuten Energie genügten, um eine deutlich ausgeprägte Zirkulation zu erzeugen. Während ohne die Wasserdampfabsorption nur nach 10 Minuten Bestrahlungsdauer ein ganz schwach aufsteigender Luftstrom sich direkt an der Wand des Gefäßes bemerkbar machte (weil von dem Glas von den durch Wasser hindurchgehenden Spektralbereichen immer noch gewisse Beträge absorbiert werden), trat bei der Absorption des Wasserdampfes bereits nach 10 bis 15 Sekunden eine deutlich ausgeprägte Zirkulation auch im Innern des Rauchgefäßes ein. Im Strahlungshaushalt der Atmosphäre brauchen wir mithin die *Absorption* des Dunstes, da sie höchstens 1% der Wirkung der diffusen Zerstreuung ausmachen kann, nicht in Rechnung zu stellen.

---

[1]) G. Hettner, Ann. d. Phys. **55**, 476, 1918.

Kapitel 11.

Vergleicht man die hier gewonnenen Resultate mit den Ergebnissen der Experimente anderer Autoren, so muß man aus der Fülle der Literatur eine Auswahl in der Richtung treffen, daß die der Untersuchung unterzogenen diffus zerstreuenden Systeme mit dem hier vorliegenden Problem wenigstens eine gewisse Ähnlichkeit haben. Senftleben und Benedikt[1]) messen für die Winkel 135 bis 35° die Intensität und Polarisation des an Kohlenstoffteilchen abgebeugten Lichtes und berechnen aus ihren Messungen den Teilchenradius zu 0,175 μ auf Grund der Mieschen Theorie, haben also scheinbar erheblich kleinere Teilchen gehabt als die hier verwendeten, auch zeigen die in Tabelle 4 mitgeteilten Werte dieser Arbeit keine wesentliche Übereinstimmung mit den hier gewonnenen. Aus den zahlreichen Untersuchungen Pokrowskis[2]) über diesen Gegenstand sei hier nur die für Ultramarin und Arsengrün gewonnene ZF. mitgeteilt, die mit der hier vorliegenden die stärkste Ähnlichkeit aller derer aufweisen, die sonst noch von ihm herrühren. Bei den meisten von ihm verwendeten Stoffen tritt das Maximum der Intensität unter 90° auf, liegt jedoch auch häufig bei kleineren, sehr selten bei größeren Winkeln. Schaefer und Merzkirch[3]) haben derartige ZF. mit kurzen Hertzschen Wellen an leitenden Zylindern gemessen und finden eine sehr starke Abhängigkeit dieser von dem Verhältnis r/λ; es ist auch hier teilweise eine Bündelung der Strahlen nach vorn zu erkennen. Starke Ähnlichkeit mit den hier gewonnenen Resultaten weist die ZF. aus Pokrowskis[4]) Messungen der Himmelshelligkeit mit einem optischen Le Chatelier-Pyrometer auf, die dort genannten Werte sind ebenfalls in Tabelle 4 mitgeteilt. Auch Nukiyama[5]) führte mit einer photographischen Methode solche Messungen durch. Er verwendete Weihrauch und NH_4Cl-Dämpfe und teilte verschiedene Spektralbereiche durch Filter ein. Seine Messungen weisen im großen und ganzen die stärkste Ähnlichkeit mit den hier erhaltenen Werten auf; die Unterschiede können in der Methode bedingt sein, da Nukiyama einen auf einer Länge von 1,5 mm erleuchteten und 0,5 mm breiten Rauchstrahl verwendet und mit Belichtungszeiten von einigen Stunden arbeitet. In Tabelle 4 sind vier Beispiele aus seinen Messungen angeführt.

---

[1]) H. Senftleben u. J. Benedikt, Ann. d. Phys. **60**, 297, 1919. — [2]) G. J. Pokrowski, ZS. f. Phys. **41**, 493, 1927. — [3]) Cl. Schaefer u. J. Merzkirch, ebenda **13**, 166, 1923. — [4]) G. J. Pokrowski, ebenda **34**, 49, 1925. — [5]) Daizo Nukiyama, Rep. Aeron. Res. Inst. Tokyo Imp. Univ., Nr. 98, **3**, 261, Dez. 1933.

Wesentlich reichhaltiger ist die Literatur jedoch an Polarisationsmessungen, die nun zum Teil sehr sich widersprechende Resultate enthalten. Es mag das daran liegen, wie auch schon v. Hauer[1]) betont, daß man zu wenig auf das noch störende von den Wänden des Laboratoriums reflektierte Licht achtete. Außerdem scheint mir die Benutzung von runden Glasgefäßen, wie sie meist verwendet sind, aus dem Grunde nicht besonders glücklich, weil an der Glaswand stets unkontrollierbare, die Messung fälschende Einflüsse statthaben. Da die meisten Autoren ihre Messungen auf kolloidale Lösungen erstreckten, erübrigt sich ein Vergleich mit den hier gemachten: Scheint doch, soweit man aus den Polarisationswerten schließen kann, das Kolloid in Wasser stets feiner verteilt zu sein als in Luft. Das Polarisationsmaximum liegt meist bei 90°. Wenn eine Verlagerung zu einem größeren oder kleineren Streuwinkel auftritt, dann ist sie nie so deutlich ausgeprägt wie in meinen Messungen. Polarisationsmessungen von Rauchen sind bereits von Govi[2]), Tyndall[3]) und Rubenson[4]) gemacht worden, jedoch zeigen diese Messungen mit den hier vorliegenden keinen wesentlichen Zusammenhang, es tritt positive sowie negative Polarisation auf. Aus den großen Unterschieden zwischen den einzelnen Autoren, die sich zum Teil selbst bei demselben Material widersprechen, muß man schließen, daß diese Untersuchungen doch wohl sehr stark von den Versuchsbedingungen abhingen.

Eine theoretische Befriedigung finden meine Messungen in der Mieschen Theorie, die von Schirmann[5]) und von Blumer[6]) für spezielle Fälle ausgewertet wurde. Eine vollständige Übereinstimmung ist weder für die Zerstreuungsfunktion noch für die Polarisation zu erwarten, da, wie schon Schirmann l. c. betont, die sekundäre Diffusion einen theoretisch nicht ohne Einschränkungen erfaßbaren Einfluß ausübt. Die Theorie kann stets nur die Werte für ein diskretes Teilchen liefern. Außerdem ist die Messung im Gegensatz zur Theorie ein Mittelwertproblem, das stets über eine große Variabilität von r und von λ mittelt; eventuell spielen auch Änderungen des Brechungsquotienten von Teilchen zu Teilchen eine Rolle. Aus den Arbeiten von Blumer und Schirmann sind in Tabelle 5 einige Beispiele zusammengestellt, die alle wohl mit der Messung eine gewisse

---

[1]) O. v. Hauer, Ann. d. Phys. **57**, 145, 1918. — [2]) G. Govi, C. R. **51**, 360, 1860. — [3]) J. Tyndall, Proc. Roy. Soc. London (A) **17**, 223, 1869. — [4]) R. Rubenson, Mémoire sur la polarisation de la lumière atmosphérique. Upsala 1864. — [5]) M. A. Schirmann, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien **127** [2a], 1559, 1918. — [6]) H. Blumer, ZS. f. Phys. **32**, 119, 1925; **38**, 304, 1926; **39**, 195, 1926.

Tabelle 4. Experimentelle Ergebnisse anderer Autoren.

1. H. Senftleben und J. Benedikt an Kohlenstoff.

$\alpha =$	135	125	115	110	95	90	85	80	68	55	42	35
$J =$	0,73	0,75	0,87	0,95	—	1,00	—	1,22	1,54	2,03	2,77	3,30
$P =$	0,104	0,311	0,543	0,814	0,820	**0,853**	0,820	0,785	0,617	—	0,257	0,078

2. G. J. Pokrowski an I. Arsengrün und II. Ultramarin.

$\alpha =$	130	120	110	100	90	80	70	60	50	40	30	20
I. $J =$	1,07	1,03	1,04	1,00	1,00	1,07	1,10	1,41	1,89	2,22	4,00	7,69
I. $P =$	0,07	0,07	0,06	0,17	0,20	0,27	**0,28**	0,28	0,21	0,14	0,08	0,01
II. $J =$	1,13	1,04	0,99	0,98	1,00	1,11	1,35	1,90	2,86	4,27	7,82	13,0
II. $P =$	0,15	0,15	0,19	0,27	0,32	**0,32**	0,29	0,24	0,16	0,07	0,03	0,00

3. G. J. Pokrowski, Himmelsstrahlung.

I. Mit Rotfilter = 0,666 μ, II. mit Blaufilter = 0,455 μ. Es ist gesetzt für direktes Sonnenlicht J rot/J blau = 1.

$\alpha =$	0,6	1,0	1,3	1,9	2,5	3,2	4,5	6,4	9,6	12,8	16,3	19,2	22,2	25,2	28,4	31,4	37,4	43,2	48,4	58,8	64,2
I. $J =$	162,0	97,5	57,0	36,4	23,8	17,5	10,6	6,6	2,13	1,21	0,79	0,54	0,45	0,38	0,33	0,25	0,17	0,15	0,13	0,11	0,09

$\alpha =$	0,7	1,1	1,4	2,1	2,8	3,5	5,0	7,1	10,6	14,1	17,7	28,0	41,4	54,8	65·2	75,2
II. $J =$	147,0	66,7	48,4	32,3	21,5	15,5	12,1	5,66	1,85	1,26	0,91	0,59	0,38	0,23	0,20	0,18

J = Intensität in relativem Maße, P = Polarisation in Prozenten.

4. D. Nukiyama.

$\alpha =$	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
I.	8,41	6,28	4,40	3,10	2,09	1,21	1,00	0,521	0,311	0,126	0,154	0,353	0,580
II.	16,66	7,58	4,83	2,33	1,78	1,383	1,00	0,883	0,483	0,716	0.750	0,750	—
III.	15,62	9,88	5,86	3,19	1,813	1,203	1,00	0,750	0,688	0,532	0,563	0,923	1,580

I. Weihrauch bei 0,46 μ, II. Weihrauch bei 0,56 μ, III. NH_4Cl bei 0,46 μ.

Ähnlichkeit haben — sie sind auch nach diesem Gesichtspunkt ausgewählt. Zwei Hauptunterschiede sind jedoch besonders bemerkenswert, die möglicherweise zwei verschiedene Erscheinungen als Ursache für den Vorgang vermuten lassen: Die theoretisch berechneten Kurven zeigen eine bedeutend größere Abhängigkeit von dem Wert r/λ, als man nach den Messungen annehmen sollte; zum anderen sind die Polarisationswerte selbst bei den ähnlichsten ZF. von den hier vorliegenden Messungen zu abweichend, als daß es anginge, diesen Unterschied lediglich mit dem Mittelwert der Messungen begründen zu wollen. Liegt doch das Maximum stets bei kleineren Winkeln bei der Theorie, als bei der Messung. Ja, es liefert die Theorie häufig bei den größeren Winkeln negative Polarisation. Als übereinstimmend kann man lediglich hervorheben, daß das Maximum der Polarisation meist in der Nähe des Minimums der ZF. liegt.

Es liegt die Vermutung nahe, hier einen Vorgang komplexer Natur anzunehmen, daß nämlich neben der diffusen Zerstreuung nach Mie[1]) noch Interferenzen auftreten, wie sie Pokrowski[2]) für die ganze Erscheinung allein verantwortlich machen möchte. Sind nämlich die Abstände der Dichteschwankungen klein gegen λ, so läßt sich nach Pokrowski für die Zerstreuungsfunktion ableiten

$$\varphi(\alpha) = C \cdot \frac{1 + \cos^2 \alpha}{\sin \frac{\alpha}{2}},$$

wobei C eine Konstante ist, die von der Wellenlänge, dem Brechungsquotienten und dem Durchmesser der „Verdichtung" abhängt. Eine ähnliche Beziehung leitet Debye[3]) für die Interferenzen der Röntgenstrahlen im Atom ab. Die Annahme, daß wir neben der reinen Mieschen Theorie bei den ganzen Vorgängen auch noch eine gewisse Struktur der Teilchen berücksichtigen müssen, die durch eine erheblich losere Zusammenballung der Moleküle als im festen Zustande Dichteschwankungen, im Abstande kleiner als die Wellenlänge innerhalb der einzelnen Teilchen, ermöglicht, findet eine Unterstützung in den Untersuchungen von Patterson und Gray[4]), die für derartige Kolloide erheblich kleinere Dichten als im festen Zustande bestimmten. Ob man neben diesen beiden Vorgängen noch nach dem Vorgang von Wiener[5]) Reflexion an den Teilchen berücksichtigen

---

[1]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908. — [2]) G. J. Pokrowski, ZS. f. Phys. **60**, 850, 1930. — [3]) P. Debye, Ann. d. Phys. **46**, 809, 1915. — [4]) A. Patterson u. C. Gray, Proc. Roy. Soc. London (A) **113**, 312, 1927. — [5]) O. Wiener, Abhandl. d. Kais. Leop. Carol. Deutschen Akad. d. Naturf. **73**, 91, 1907.

Tabelle 5. Theoretische Berechnungen.

1. M. A. Schirmann für Schwefel in Luft, $\lambda = 0{,}55\ \mu$ und $2r = 2{,}23 \cdot 10^{-5}$ cm.

$\alpha =$	180	160	140	120	100	90	80	60	40	20	0
J	0,208	0,201	0,208	0,326	0,685	1,00	1,42	2,55	3,88	5,02	5,48
P	0,000	0,093	0,591	**0,801**	0,733	0,500	0,309	0,211	0,091	0,023	0,000

2. H. Blumer für $2\pi r/\lambda = 1{,}75$ und Brechungsquotient 1,5.

$\alpha =$	180	160	135	120	100	90	80	60	45	20	0
J	0,096	0,087	0,054	0,158	0,565	1,00	1,60	3,66	5,88	9,13	10,9
P	0,000	0,115	0,407	**0,647**	0,595	0,513	0,437	0,280	0,157	0,038	0,000

3. H. Blumer für $\lambda = 0{,}629\ \mu$, $2r = 0{,}5\ \mu$ und Brechungsquotient 1,25.

$\alpha =$	180	160	135	120	100	90	80	60	45	20	0
J	0,657	0,500	0,352	0,274	0,453	1,00	1,73	2,43	9,43	55,7	91,2
P	0,000	0,063	0,422	0,371	0,620	**0,673**	0,538	0,286	0,089	0,039	0,000

4. G. J. Pokrowski nach der Formel $\varphi_\alpha = C \dfrac{1 + \cos^2 \alpha}{\sin \frac{\alpha}{2}}$.

$\alpha =$	165	150	135	120	105	90	75	60	45	30	15	10	6
J	1,38	1,29	1,15	1,02	0,95	1,00	1,26	1,77	2,77	4,70	10,6	14,6	23,0

P . Diese Theorie liefert keine Werte für die Polarisationsgröße.

Tabelle 6. Vergleich zwischen Messung und Berechnung.

$\alpha =$	165	150	135	120	105	90	75	60	45	30	15	10	6
Messung . .	0,607	0,543	0,521	0,525	0,616	1,00	1,39	1,85	2,89	5,24	11,9	18,4	25,3
Formel . . .	0,56	0,61	0,59	0,60	0,67	0,96	1,27	1,98	3,22	5,44	11,8	16,6	25,5

muß, scheint zum mindesten zweifelhaft, da die Teilchen, die ja sicher in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes liegen, schlechterdings zu solchen Reflexionen keinen Anlaß geben können. Es scheint also selbst das von ihm bei kleinen Winkeln mit Hilfe fünffacher Reflexion berechnete Intensitätsmaximum kein Grund zu sein, diese Theorie nun auch auf den hier vorliegenden Fall anzuwenden.

Pokrowski weist l. c. auch darauf hin, daß die von ihm abgeleitete Funktion nicht der Wirklichkeit entsprechen kann, da sie für $\alpha = 0$ bis zu $\varphi(\alpha) = \infty$ anwächst. Man kann also dieser Beziehung nur für einen gewissen Bereich Geltung zusprechen, wie ja auch das Vorhandensein von Polarisation besagt, daß wir nicht mit den Interferenzen allein rechnen dürfen. Jedoch ist die Übereinstimmung mit den hier vorliegenden Messungen so gut, daß zu weiteren Berechnungen diese Formel mit einem kleinen Korrekturglied benutzt werden soll. Setzte ich

$$\varphi_a = C\left(\frac{1 + \cos^2\alpha}{\sin\frac{\alpha}{2}} - c \cdot \alpha' + b\right)$$

$$(C = 0{,}764, \quad c = 0{,}668 \text{ für } \alpha' = \frac{\alpha \cdot \pi}{180}, \quad b = 0{,}882),$$

so ist die Übereinstimmung, wie Tabelle 6 zeigt, als sehr befriedigend zu bezeichnen.

Kapitel III.

Die hier gewonnene Zerstreuungsfunktion (ZF.) gibt die Möglichkeit an die Hand, die Verteilung der Himmelsstrahlung in Abhängigkeit von Sonnenhöhen und Trübungszustand der Atmosphäre, sowie die Zustrahlung des gesamten Himmelslichtes auf die Erde zu berechnen.

Führen wir die Sonnenhöhe β und die Höhe eines anvisierten Punktes γ, sowie sein Azimut gegen die Sonne δ ein, so bilden der Sonnenstrahl und die Visierrichtung den Winkel α miteinander, der sich aus

$$\cos\alpha = \sin\gamma \sin\beta + \cos\gamma \cos\beta \cos\delta \qquad (1)$$

ergibt. α stellt den Streuwinkel in dem Aufpunkt A — vgl. Fig. 6 — dar, der auch für sämtliche in der Richtung des Visierstrahles liegenden Punkte als wirksamer Streuwinkel anzusehen ist.

Sei „a" der Extinktionskoeffizient, so gelangt von der extraterrestrischen Strahlung J_0 der Betrag $J_0 \cdot e^{-a\mu}$ zum Aufpunkt A, wenn die Sonnenstrahlen bis dahin die Luftmasse μ durchdrungen haben. Die von A aus

unter dem Winkel α gestreute Strahlung ist dann proportional $\varphi(\alpha)$ und dem Extinktionskoeffizienten a, so daß

$$J_0 \cdot a \cdot \varphi(\alpha)\, e^{-a(\mu+\nu)} \tag{2}$$

nach 0 gelangt, wenn zwischen A und 0 die Luftmasse ν liegt. Es gelangt also als Himmelsstrahlung in der Richtung des Aufpunktes A die Intensität

$$i_{n,m,\varphi} = \int_{\nu=0}^{\nu=m} a \cdot \varphi(\alpha) \cdot J_0\, e^{-a(\mu+\nu)}\, \mathrm{d}\nu \tag{3}$$

nach 0, wenn die sekundäre Streustrahlung außer acht gelassen wird. In diesem Integral sei lediglich μ abhängig von ν angenommen; eine Abhängigkeit des „a" von ν ist möglich, ja sogar wahrscheinlich, soll aber hier nicht berücksichtigt werden. Ist die Atmosphäre in gleich dicken Schichten angeordnet, so wird nach dem Prinzip ähnlicher Dreiecke

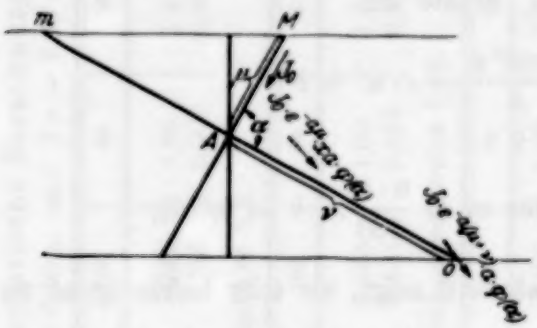


Fig. 6. Lichtweg des Streulichtes.

$$\mu = \frac{m-\nu}{m} \cdot M, \tag{4}$$

wenn M die gesamte für die direkte Sonnenstrahlung von der Grenze der Atmosphäre bis zum Erdboden wirksame Luftmasse, und m entsprechend die Luftmasse für die Visierrichtung ist. Bei der geringen Krümmung, die die Flächen gleichen Druckes in der Atmosphäre zwischen der Erdoberfläche und der „Grenze der Atmosphäre" bilden, sind die Abweichungen gegen die Annahme ähnlicher Dreiecke sehr gering. Somit sei:

$$i_{m,M,\varphi} = J_0 \cdot \varphi(\alpha) \cdot \int_0^m e^{-aM} \cdot e^{-a \cdot \nu \cdot \frac{m-M}{m}}\, \mathrm{d}\nu = J_0\, \varphi(\alpha)\, \frac{m}{M-m} \cdot (e^{-am} - e^{-aM}) \tag{5}$$

die Streustrahlung, die bei bestimmter Sonnenhöhe und bestimmtem Visierwinkel — entsprechend den Luftmassen M und m — und einem Azimut φ zur Erde gelangt.

Würden wir in dem Integral (5) die aus den Messungen gewonnenen Werte von $\varphi(\alpha)$ stehenlassen, so würden wir nur relative Werte für i bekommen. Es muß $\varphi_*(\alpha)$ so gewählt werden, daß

$$a \int_0^{\pi} \varphi_*(\alpha) \sin\alpha \cdot \mathrm{d}\alpha \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\beta = a \tag{6a}$$

ist; so daß, wenn

$$\int_0^{\pi} \varphi(\alpha) \cdot \sin\alpha \, \mathrm{d}\alpha \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\beta = \Phi$$

wird,

$$\varphi_*(\alpha) = \frac{\varphi(\alpha)}{\Phi}$$

ist. Es muß also der Faktor $1/\Phi$ in die obigen Integrale eingeführt werden, damit i absolute Intensitäten ergibt[1]).

Führen wir jetzt anstatt des Extinktionskoeffizienten a den von Linke[2]) definierten Trübungsfaktor T ein, der angibt, wie vielfach stärker die staubgetrübte Atmosphäre die Strahlung schwächt, als nur die reine ideale Atmosphäre, die nur nach dem Rayleighschen Gesetz und nur in den Banden der permanenten Gase absorbiert. Feussner und Dubois[3]) haben hierfür Werte angegeben, die auch bei der Mittelung über das Spektrum der Sonne und die Luftmassen anwendbar sind.

Es wird dann

$$a = a_M \cdot M \cdot T.$$

In den Formeln (3) und (5) ist die Absorption der permanenten Gase und des Wasserdampfes ebenfalls als Streustrahlung angesehen, sonst müßte der für die Streustrahlung angesetzte Extinktionskoeffizient „a" um die Absorptionswirkung kleiner sein als der für die Extinktion selbst. Die so berechneten Werte werden etwas zu hoch ausfallen, wie sie wegen Vernachlässigung der sekundären Streustrahlung zu klein werden.

Die am Erdboden gemessene Himmelsstrahlung setzt sich aus zwei Teilen zusammen; erstens der nur von der Rayleighschen Zerstreuung durch die Luftmoleküle herrührende Teil, dann der durch die Staubtrübung bedingte. Führen wir für die beiden ZF. $\varphi_L(\alpha)$ und $\varphi_S(\alpha)$ ein, so wird

$$i_{m,M,\zeta} = \frac{J_0}{T} \cdot \frac{e^{-am} - e^{-aM}}{M - m} \cdot \left(\frac{\varphi_L(\alpha)}{\Phi_L} + \frac{\varphi_S(\alpha)(T-1)}{\Phi_S} \right) \cdot m. \qquad (7)$$

Die gesamte Himmelsstrahlung auf eine Kugel ergibt sich demnach zu:

$$J_{K,M} = \int_{\gamma=0}^{\gamma=\pi/2} \int_{\zeta=0}^{\zeta=2\pi} i_{m,M,\zeta} \cdot \sin\gamma \cdot \mathrm{d}\gamma \, \mathrm{d}\varphi \qquad (8)$$

---

[1]) Vgl. hierzu die Arbeiten von P. Gruner, Beitr. z. Phys. d. fr. Atm. **11**, 20, 1918; Helv. Phys. Acta **1**, 1, 1928; **3**, 177, 1930; **5**, 31, 145, 351, 1932. — [2]) F. Linke, Beitr. z. Phys. d. fr. Atm. **10**, 91, 1922. — [3]) K. Feussner u. P. Dubois, Gerlands Beitr. z. Geophys. **37**, 49, 1932.

und für die horizontale Fläche entsprechend:

$$J_{F,M} = \int_{\gamma=0}^{\gamma=\pi/2} \int_{\zeta=0}^{\zeta=2\pi} i_{m,M,\zeta} \cdot \sin\gamma \cdot \cos\gamma \, d\gamma \, d\varphi. \tag{9}$$

Die Integrale der Formeln (8) und (9) lassen sich explizite selbst dann nicht darstellen, wenn man für $\varphi_S(\alpha)$ die empirisch bestimmte Annäherungsformel einführt, es bleiben nur numerische und graphische Verfahren übrig. Es wurde die graphische Methode angewandt; dabei ergeben sich gewisse Vereinfachungen, wenn man zuerst die Integrale für $\varphi_L(\alpha)$ und $\varphi_S(\alpha)$ getrennt bestimmt, da sie dann für weitere Variationen in T zur Verfügung stehen.

Diese Himmelsstrahlung macht sich auch auf die Messung der Sonnenstrahlung dadurch störend bemerkbar, daß bei der Messung nicht nur die direkte Sonnenstrahlung erfaßt wird, sondern auch ein von dem Öffnungswinkel des Meßinstruments abhängiger Teil der Himmelsstrahlung. Je größer der Öffnungswinkel und je stärker die trübende Masse, desto stärker wird der hiermit begangene Fehler fühlbar werden.

Wir können dieses störende Streulicht durch die Integration der ZF gewinnen zu:

$$S = \int_{\alpha=0}^{\alpha=a} \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=\pi} \frac{\varphi(\alpha)}{\Phi} \sin\alpha \cdot d\alpha \, d\varepsilon. \tag{10}$$

Hierbei ist eine punktförmige Auffangfläche angenommen. Bei den für die praktische Strahlungsmessung üblichen Öffnungswinkeln wird sich diese Vereinfachung auf das Resultat nicht wesentlich störend bemerkbar machen. Es gelangt also, auch bei der reinsten Atmosphäre, ein gewisser Prozentsatz Q des Intensitätsverlustes durch die Trübung wieder in das Aktinometer, der sich ergibt zu:

$$Q = 100 \cdot \frac{S}{J_0\left(1 - e^{-a_M \cdot M \cdot T}\right)}\,^{1}) \cdot \tag{11}$$

Sei in 90^0 Sonnenabstand die Intensität des Himmelslichtes auf Grund der Rayleighschen Trübung i_L und die lediglich für diesen Anteil der Himmelsstrahlung bestehende Polarisation P_L und analog für die zusätzliche Staubstrahlung die beiden Größen i_S und P_S, so ist an dieser Stelle die Polarisationsgröße der gesamten Himmelsstrahlung

$$P = \frac{P_L \cdot i_L + P_S \cdot i_S}{i_L + i_S}, \tag{12}$$

[1]) Vgl. hierzu C. E. Brazier u. andere, C. R. **199**, 644—646, 1934.

wenn die Polarisation für die beiden Anteile positiv ist, da ja in diesem Falle die beiden Anteile des polarisierten Lichtes sich addieren. Um nun aus der vorhandenen Trübung auf den Einfluß derselben auf die Polarisationsgröße schließen zu können, müssen wir wissen, den wievielfachen Betrag der Rayleighschen Strahlung die Staubstrahlung liefert. Diesen Betrag können wir aus der Strahlungsmessung gewinnen und wollen der Einfachheit halber setzen

$$J_0 (1 - e^{-a_S}) = J_0 (1 - e^{-a_L}) (T - 1). \tag{13}$$

Der Gesamtbetrag der Himmelsstrahlung ergibt sich für die Rayleigh-Strahlung zu

$$J_0 (1 - e^{-a_L}) = 2\pi \cdot i_L \int_0^{\pi} (1 + \cos^2 \alpha) \sin \alpha \cdot d\alpha = \frac{16}{3} \cdot \pi i_L \tag{14}$$

und für die Staubstrahlung zu

$$J_0 (1 - e^{-a_S}) = 2\pi \cdot i_S \int_0^{\pi} \varphi(\alpha) \sin \alpha \, d\alpha = 8{,}10 \cdot \pi \cdot i_S,$$

so daß

$$i_S = 0{,}427 (T - 1) i_L \tag{15}$$

ist. Eine Berücksichtigung der Luftmasse in i_L und i_S erübrigt sich, da für die Messung der Polarisationsgröße bei i_L und i_S dieselben Luftmassen wirksam sind und für die gesamte Polarisationsgröße nur mit einem Verhältnis gerechnet werden muß. Es wird dadurch

$$P = \frac{P_L + P_S \cdot 0{,}427 (T - 1)}{1 + 0{,}427 (T - 1)}. \tag{16}$$

Kapitel IV.

Auf Grund der im vorigen Kapitel abgeleiteten Formeln wurden berechnet: 1. Die Intensität der Himmelsstrahlung in ihrer Verteilung nach Azimut und Horizontabstand, sowie in ihrer Abhängigkeit von Sonnenhöhe und Trübungsfaktor, in cal · min^{-1} · cm^{-2} pro Einheitsraumwinkel (der π-te Teil der Halbkugel, Winkel = 68,7°). 2. Die gesamte vom Himmel ausgehende Strahlung auf eine Halbkugel oder auf eine horizontale Fläche in Abhängigkeit von Sonnenhöhe und Trübungsfaktor in cal · min^{-1} · cm^{-2}. 3. Die bei Messung der Sonnenstrahlung in ein Aktinometer gelangende Himmelsstrahlung in Abhängigkeit vom Öffnungswinkel des Aktinometers, Sonnenhöhe und Trübungsfaktor. 4. Die Beeinflussung der Himmelspolarisation in 90° Sonnenabstand durch den Trübungsfaktor.

Tabelle 7. Intensität der Himmelsstrahlung bei $h\odot = 40^0$ und $T = 5$ in cal min^{-1} cm^{-2} pro Einheitsraumwinkel.

Azimut \ Höhe	90°	80°	70°	60°	50°	40°	3? °	20°	10°	0°
0°	0,300	0,0425	0,0665	0,121	0,304	0,674	0,618	0,495	0,740	3,30
10		0,0422	0,0665	0.117	0,256	0,501	0,481	0,453	0,725	3,19
20		0,0406	0,0630	0,0992	0,205	0,270	0,323	0,365	0,610	2,90
30		0,0329	0,0605	0,0885	0,1985	0,1685	0,222	0,294	0,516	2,54
40		0,0378	0,0536	0,0714	0,0982	0,122	0,163	0,221	0,418	2,15
50		0,0368	0,0483	0,0608	0,0752	0,0919	0,1233	0,1725	0,349	1,86
60		0,0346	0,0418	0,0508	0,0603	0,0723	0,0950	0,137	0,289	1,66
70		0,0336	0,0381	0,0421	0,0486	0,0509	0,0798	0,1185	0,254	1,44
80		0,0316	0,0347	0,0373	0,0413	0,04955	0,0700	0,103	0,205	1,27
90		0,0277	0,0312	0,0336	0,0365	0,0434	0,0618	0,0913	0,194	1,11
100		0,0291	0,0280	0,0297	0,0331	0,0393	0,0546	0,0800	0,170	0,929
110		0,0275	0,0270	0,0273	0,0304	0,0353	0,0487	0,0712	0,144	0,812
120		0,0267	0,0256	0,0257	0,0280	0,0313	0,0443	0,0605	0,128	0,815
130		0,0254	0,0245	0,0243	0,0261	0,0297	0,0380	0,0575	**0,125**	**0,808**
140		0,0250	0,0236	0,0232	0,0247	0,0274	0,0347	0,0562	0,1265	0,833
150		0,0245	0,0229	0,0223	0,0236	0,0253	0,0328	**0,0513**	0,129	0,865
160		0,0245	0,0225	0,0220	0,0227	0,0239	**0,0321**	0,0522	0,131	0,885
170		0,0240	0,0222	0,0215	0,0223	0,0232	0,0322	0,0525	0,133	0,906
180		**0,0240**	**0,0222**	**0,0212**	**0,0220**	**0,0229**	0,0322	0,0525	0,134	0,906

Tabelle 8. Azimutwinkel des Strahlungsminimums in Abhängigkeit von $h\odot$, T und Horizontalabstand.

$h\odot$	T	Horizontabstand									
		90°	80°	70°	60°	50°	40°	30°	20°	10°	0°
10°		180	**180**	120	110	100	100	100	90	90	90
40		180	180	180	180	**180**	130	120	110	100	90
60	1	180	180	180	180	180	180	**180**	130	110	90
70		180	180	180	180	180	180	180	**180**	120	90
80		180	180	180	180	180	180	180	180	**180**	90
40	2	180	180	180	180	**180**	180	150	130	120	110
60		180	180	180	180	180	180	**180**	180	150	120
10		180	**180**	180	180	150	130	130	120	120	110
40		180	180	180	180	**180**	180	160	150	130	130
60	5	180	180	180	180	180	180	**180**	180	180	140
70		180	180	180	180	180	180	180	**180**	180	180
80		180	180	180	180	180	180	180	180	**180**	180

Das in Tabelle 7 angeführte Beispiel gibt die Verteilung der Himmelsstrahlung bei einer Sonnenhöhe von 40° und einem $T = 5$. Hierbei liegt das absolute Maximum im Azimut der Sonne am Horizont, das absolute Minimum liegt im Gegenazimut der Sonne zwischen Zenit und Sonnengegenpunkt. Das jeweilige Minimum für die Zirkumzenitalkreise liegt vom Zenit bis zu dem Kreis, der 90° von der Sonne entfernt ist, im Sonnen-

gegenazimut: weiter zum Horizont hin wandert das Minimum bis zu 50° vom Gegenazimut der Sonne fort. Sehr ähnlich liegen die Verhältnisse bei allen anderen Sonnenhöhen und Trübungsfaktoren. Beim Trübungsfaktor $T = 1$ liegt — vgl. Tabelle 8 — am Horizont das Minimum stets 90° vom Azimut der Sonne entfernt, das Herauswandern beginnt hier für alle Sonnenhöhen *unter* dem 90° von der Sonne entfernten Punkt (in der Tabelle fett gedruckte Werte). Es liegt also bei großen Sonnenhöhen das Minimum noch bis kurz über dem Horizont im Azimut und läuft dann sehr schnell zum Horizont hin. Je größer der Trübungsfaktor wird, desto weiter zum Horizont hin beginnt das Abwandern des Minimums, es erreicht auch mit zunehmendem Trübungsfaktor und zunehmender Sonnenhöhe immer kleinere Abstände vom Gegenazimut, so daß bei $T = 5$ für 70 und 80° Sonnenhöhe der Abstand des Minimums vom Gegenazimut kleiner als 10° wird. Das Wesentliche über die Verteilung der Himmelsstrahlung selbst sagt die Intensität im Azimut der Sonne aus, wenn man hierzu noch die Lage des Minimums für die einzelnen Zirkumzenitalkreise nimmt. So läßt sich mit Hilfe dieser Angaben schon ein guter Überblick über den Gang der Intensität in Abhängigkeit von Sonnenhöhe und Trübungsfaktor gewinnen. Tabelle 9 zeigt diese Werte für einige Trübungsfaktoren und Sonnenhöhen. Hierbei nimmt die Intensität im Sonnenpunkt selbst mit steigendem Trübungsfaktor zu; je tiefer die Sonne steht, desto weniger stark wirkt sich diese Zunahme aus, bis schließlich das Intensitätsmaximum in diesem Punkte bei z. B. 10° Sonnenhöhe zwischen $T = 2$ und $T = 5$ liegt. Das absolute Maximum liegt in allen Fällen am Horizont unter der Sonne. Bei tiefen und mittleren Sonnenständen wird hier die größte Intensität bei mittleren Trübungsfaktoren erreicht; mit steigender Sonnenhöhe stellt sich hier die größte Intensität bei immer kleineren Trübungsfaktoren ein, während schließlich bei großen Sonnenhöhen und mittleren Trübungsfaktoren ein relatives Minimum auftritt. Das absolute Minimum liegt meist im Azimut der Sonne der Abstand von der Sonne variiert mit Trübungsfaktor und Sonnenhöhe, und zwar liegt es bei $h^{\odot} = 90°$ und $T = 1$ im Zenit, mit zunehmender Trübung sinkt es schnell bis zu 50° Sonnenabstand zum Horizont hin ab. Mit sinkender Sonne wird ebenfalls eine Zunahme des Abstandes zwischen Sonne und Minimum festgestellt. Der Vergleich der hier berechneten Werte mit den Messungen von Knepple[1]) zeigt befriedigende Übereinstimmung; die etwas größeren Abweichungen für $T = 1$ finden ihren Grund wesentlich in der Extrapolation auf $T = 1$ bei

[1]) R. Knepple, Gerlands Beitr. z. Geophys. **39**, 378, 1933.

Tabelle 9. Intensität der Himmelsstrahlung im Azimut der Sonne in winkel. In der letzten Spalte Mittel-

T	$h^{\odot}$	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
1	10°	1,085	0,0704	0,0210	0,009 95	0,005 63	0,003 68	0,002 59	0,001 88	0,001 59
2	10	2,40	0,4716	0,1055	0,029 6	0,012 65	0,006 79	0,004 22	0,002 99	0,002 29
5	10	0,737	0,459	0,1223	0,036 9	0,015 77	0,008 29	0,004 91	0,003 36	0,002 62
1	40	4,12	0,268	0,0875	0,032 1	0,028 0	0,019 5	0,010 6	0,011 8	0,009 92
2	40	4,53	0,453	0,297	0,278	0,280	0,124	0,058 9	0,031 0	0,024 4
5	40	3,30	0,740	0,520	0,616	0,674	0,305	0,121	0,066 4	0,042 4
1	60	4,29	0,312	0,100	0,055 3	0,036 0	0,025 6	0,021 6	0,016 2	0,016 0
2	60	4,03	0,477	0,2065	0,105 3	0,129 5	0,171 3	0,221 4	0,119 8	0,058 3
5	60	2,94	0,571	0,332	0,278	0,300	0,375	0,615	0,319	0,143 4
1	90	4,16	0,253	0,0865	0,045 8	0,028 8	0,024 3	0,022 2	0,021 8	0,019 6
2	90	1,485	0,1825	0,0699	0,045 8	**0,034 4**	0,035 1	0,044 1	0.058 1	0,102
5	90	2,16	0,373	0,195	0,135 6	**0,111 5**	0,114 5	0,133	0,184	0,347
1	32,8								0,014 3	0,011 8
2	32,8								0,028 6	0,023 6
5	32,8								0,071 5	0,059 0

Knepple, und in der Annahme der „sekundären Extinktion" ohne sekundäre diffuse Zerstreuung bei den hier vorliegenden Berechnungen.

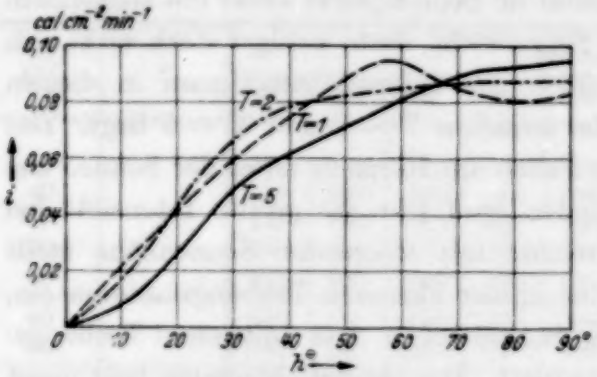


Fig. 7. Himmelsstrahlung auf die Kugel.

Für die Bestimmung der Gesamtstrahlung des Himmels auf eine Halbkugel bzw. auf eine horizontale Fläche wurden bei der graphischen Auswertung lediglich von 10° zu 10° berechnete Werte benutzt; diese etwas großen Intervalle lassen gewisse Ungenauigkeiten besonders dort zu, wo sich die Intensitäten schnell ändern, jedoch überschreitet sie nicht $\pm 7\%$ in den Gesamtwerten. In der Fig. 7 und in der Tabelle 10 ist für die drei Trübungsfaktoren 1, 2 und 5 die Intensität tur die Sonnenhöhen 90° bis 10° angegeben für die von einer Kugel aufgefangene Strahlung; es fällt die geringe Abhängigkeit vom Trübungsfaktor auf. Die Unterschiede zwischen den Trübungsfaktoren 1 und 2 liegen meist in der Genauigkeitsgrenze der graphischen Auswertungen, lediglich für $T = 5$ ist eine Abnahme deutlich zu erkennen, die sich im Bereich der in unseren Breiten meist vorkommenden Sonnenhöhen zu 20 bis 50% unter den bei $T = 1$ und $T = 2$ erhaltenen

Abhängigkeit von $h^{\odot}$ und T in cal min^{-1} cm^{-2} pro Einheitsraum-werte der Messungen von R. Knepple.

90°	100°	110°	120°	130°	140°	150°	160°	170°	180°
0,001 43	**0,001 42**	0,001 54	0,002 03	0,002 90	0,004 66	0,008 43	0,018 7	0,066 2	1,085
0,001 98	0,001 94	**0,001 81**	0,002 07	0,002 81	0,004 32	0,007 55	0,001 58	0,004 70	0,410
0,002 16	0,001 88	**0,001 58**	0,001 65	0,002 01	0,002 86	0,005 33	0,007 70	0,015 2	0,054 2
0,008 73	**0,007 17**	0,007 51	0,008 50	0,009 9	0,014 4	0,018 2	0,058 1	0,219	4,12
0,016 1	0,013 6	**0,012 2**	0,014 4	0,014 6	0,018 4	0,029 2	0,061 9	0,142 5	2,25
0,030 0	0,024 0	0,022 1	**0,021 2**	0,022 0	0,029 9	0,032 2	0,052 5	0,135	0,906
0,014 1	0,013 5	**0,011 8**	0,013 5	0,016 8	0,019 7	0,031 5	0,065 5	0,237	4,29
0,038 8	0,029 8	0,025 7	**0,023 0**	0,025 8	0,031 6	0,045 1	0,079 7	0,239	2,57
0,088 0	0,062 3	0,049 5	0,044 2	**0,037 3**	0,052 1	0,065 6	0,088 8	0,187	1,25
0,019 1	0,019 6	0,021 8	0,022 2	0,024 3	0,028 8	0,045 8	0,086 5	0,253	4,16
0,198 5	0,102	0,058 1	0,044 1	0,035 1	**0,034 4**	0,045 8	0,069 9	0,182 5	1,485
0,563	0,347	0,184	0,133	0,114 5	**0,111 5**	0,135 6	0,195	0,373	2,16
0,008 3	0,006 7	0,006 3	0,006 7	0,007 2	0,009 1	0,012 8			
0,016 6	0,013 4	0,012 6	0,013 4	0,014 4	0,182	0,025 6			
0,041 5	0,031 5	0,031 5	0,033 5	0,036 0	0,045 5	0,064 0			

Werten ergibt. Wesentlich anders liegen die Verhältnisse für die Strahlung auf die horizontale Fläche (Fig. 8, Tabelle 10); hierbei überschreitet wegen der nicht so schroffen Änderung der Intensitäten über den Höhenwinkel die Fehlergröße der graphischen Auswertung nicht $\pm 3\%$. Bei Sonnenhöhen über 30° nimmt die Intensität mit dem Trübungsfaktor kräftig zu, erst bei Sonnenhöhen von 20° an werden die Unterschiede geringer und erreichen die Rechengenauigkeit. Dieser grundlegende Unterschied zwischen den Werten für die Kugel und für die horizontale Fläche findet seine Begründung in der starken Zunahme der Strahlung gegen den Horizont zu. Am Horizont liegen, wie oben erwähnt, die größten Werte bei den kleinen Trübungsfaktoren, weil sich bei großen Trübungsfaktoren die „sekundäre Extinktion" sehr stark fühlbar macht. Es wird dadurch bei einer Integration über den ganzen Himmel für die Kugel der Gewinn

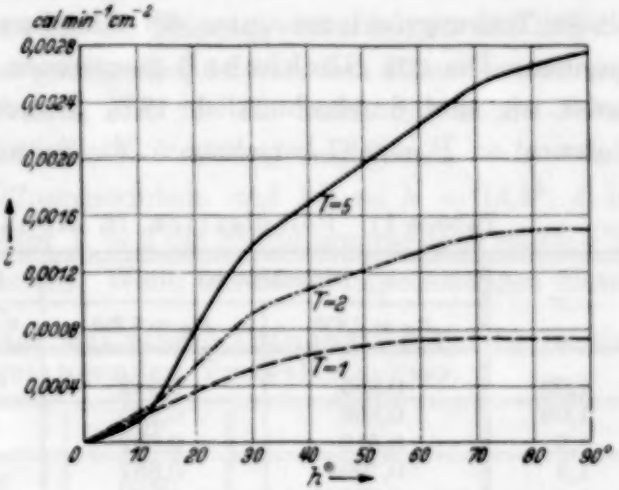


Fig. 8. Himmelsstrahlung auf die Fläche.

an Strahlung in Sonnennähe mit wachsendem Trübungsfaktor durch den Verlust in Horizontnähe ausgeglichen, ja bei großen Trübungsfaktoren sogar überkompensiert. Für die horizontale Fläche kommt die Strahlung am Horizont so gut wie gar nicht zur Geltung.

Tabelle 10. Gesamte Himmelsstrahlung in Abhängigkeit von $h^{\odot}$ und T auf Kugel und horizontale Fläche in cal min^{-1} cm^{-2}.

T		$h^{\odot}$ 90°	70°	50°	30°	10°
1	Kugel	0,083 0	0,085 6	0,088 5	0,059 9	0,223
	Fläche	0,000 73	0,000 754	0,000 70	0,000 52	0,000 18
2	Kugel	0,088	0,087	0,083	0,066	0,017
	Fläche	0,001 5	0,001 47	0,001 23	0,000 91	0,000 22
5	Kugel	0,095	0,089	0,071	0,049	0,008
	Fläche	0,002 75	0,002 51	0,001 99	0,001 39	0,000 165

Ahlgrimm[1]) zeigte, daß die Polarisation im Sonnenazimut 90° von der Sonne entfernt zwischen 0,87 und 0,95 liegt; da diese Werte nur für die Polarisation auf Grund des Rayleigh-Lichtes berechnet sind, kann man mit ihnen in Formel (16) eingehen und die bei verschiedenen Trübungsfaktoren zu erwartende Polarisation berechnen. In Tabelle 11 sind für einige Trübungsfaktoren unter der Annahme $P_S = 0{,}222$ die Werte angegeben. Die von Blickhahn[2]) gemessenen Werte liegen alle bedeutend tiefer, sie sind durchschnittlich 13% kleiner als die für eine Rayleigh-Polarisation $P = 0{,}87$ berechneten; die Schwankungen in dem Meßbereich

Tabelle 11. Polarisation in Abhängigkeit von T.

T	Berechnet für		Gemessen von F. Blickhahn bei	
	$P_R = 0{,}870$	$P_R = 0{,}950$	$h^{\odot} = 25°$ bis 40°	$h^{\odot} = 40°$ bis 60°
1,02	0,865	0,942		
1,05	0,856	0,935		
1,2	0,819	0,892	0,721	0,726
1,3	0,796	0,867	0,705	0,718
1,4	0,775	0,844	0,688	0,693
1,5	0,755	0,810	0,672	0,670
1,7	0,720	0,782	0,640	0,634
2,0	0,675	0,734	0,600	0,594
2,5	0,617	0,667	0,544	0,531
3,0	0,571	0,615		
4,0	0,506	0,541		
5,0	0,462	0,491		

[1]) F. Ahlgrimm, Zur Theorie der Atm. Polarisation. Hamburg 1915. — [2]) F. Blickhahn, Gerlands Beitr. z. Geophys. **42**, 208, 1934.

zwischen den Trübungsfaktoren 1,2 und 2,5 sind für diesen Prozentsatz gering, so daß der Gang der Polarisation in ihrer Abhängigkeit von der Trübung als mit den Rechnungen übereinstimmend zu betrachten ist. Die großen Unterschiede zwischen den gemessenen und den berechneten Werten werden ihre Ursache in der depolarisierenden Wirkung des Staubes haben.

Das auf Grund der Formel (10) in Kapitel III berechnete Tyndall-Licht, das in ein Aktinometer bei Messung der Sonnenstrahlung gelangt, hängt von dem Öffnungswinkel und dem Trübungszustand, sowie von der Sonnenhöhe ab. Wenn wir aber nur den Prozentsatz berechnen, der von der extingierten Strahlung wieder in das Aktinometer gelangt, so entfällt jede Abhängigkeit von Trübungsfaktor und Sonnenhöhe und nur die vom Öffnungswinkel bleibt. In Tabelle 12 sind diese Prozentsätze für einige Öffnungswinkel angegeben, und zwar sowohl für die bei Staubtrübung als auch für die bei reiner Atmosphäre zu erwartende Zerstreuungsfunktion; es sei dabei nochmals darauf hingewiesen, daß die Berechnung exakt nur für eine punktförmige Auffangfläche gilt. Geringe Variationen ergeben sich in den Prozentsätzen bei kleinen Trübungsfaktoren vor allem deswegen, weil der Anteil des Staubeinflusses mit den hohen Prozentsätzen bei schwacher Trübung weniger stark in Rechnung zu setzen ist. Aus diesem Grunde sind in den Tabellen 13 und 14 für die Öffnungswinkel 10, 15 und 20° die Beträge der in das Aktinometer gelangenden zusätzlichen Himmelsstrahlung für verschiedene Trübungsfaktoren und für die durch das Schott-Filter F 4512 (jetzt R. G. 2)[1]) definierte K-Strahlung angegeben. Wir sehen daraus, daß bei mittleren Öffnungswinkeln und bis zu $h = 14{,}3°$, d. h. $m = 4$ bei einem Trübungsfaktor $T = 3$ die Störungswerte doch schon 5% der zu messenden Werte erreichen. Wenn bei Strahlungsmessungen dieser

Tabelle 12. Prozentsätze des bei einem Öffnungswinkel 2α in ein Aktinometer gelangenden Tyndall-Lichtes.

2α	I	II	III	
2	0,106	1,27	0,00	I. Planimetriert } für $\varphi(\alpha)$.
4	0,448	2,52	0,00	II. Berechnet }
6	1,03	3,75	0,04	III. Berechnet für $(1 + \cos^2\alpha)$.
8	1,71	5,09	0,11	
10	2,66	6,41	0,30	
14	5,11	8,74	0,57	
18	7,9	11,5	0,87	
22	10,83	14,0	1,24	
26	13,8	16,6	1,92	
30	16,7	19,3	2,56	

[1]) P. Dubois, ZS. f. Geophys. **2**, 334, 1926; **3**, 66, 1927.

Tabelle 13. Intensitätsverluste, zu messende Intensität (Sollwert) und Himmelslicht für $2\alpha = 10^0$, 15^0 und 20^0 in Abhängigkeit von Trübungsfaktor und Luftmasse für Gesamtstrahlung. In cal min^{-1} cm^{-2}.

T		m							
		1	2	3	4	6	8	10	15
1	ΔJ_R	0,193	0,327	0,433	0,522	0,653	0,750	0,830	0,970
	J_m	1,747	1,613	1,507	1,418	1,287	1,190	1,110	0,970
	Δi_{10^0}	0,0006	0,001	0,001	$0,001_5$	0,002	0,002	$0,002_5$	0,003
	Δi_{15^0}	0,001	0,002	0,003	0,003	0,004	0,005	0,005	0,006
	Δi_{20^0}	0,002	$0,003_5$	$0,004_5$	$0,005_5$	0,007	0,008	0,009	0,010
2	ΔJ_S	0,151	0,161	0,325	0,348	0,422	0,477	0,463	0,483
	J_m	1,596	1,348	1,172	1,070	0,865	0,743	0,647	0,487
	Δi_{10^0}	0,004	0,008	0,010	0,011	0,013	0,014	0,015	0,016
	Δi_{15^0}	0,010	0,017	0,022	0,023	0,027	0,031	0,032	0,034
	Δi_{20^0}	0,016	0,029	0,036	0,039	0,047	0,050	0,052	0,055
3	ΔJ_S	0,300	0,479	0,579	0,645	0,709	0,727	0,748	0,693
	J_m	1,447	1,134	0,928	0,773	0,578	0,463	0,362	0,277
	Δi_{10^0}	0,008	0,014	0,016	0,019	0,021	0,021	0,023	0,022
	Δi_{15^0}	0,018	0,030	0,036	0,040	0,045	0,047	0,048	0,046
	Δi_{20^0}	0,030	0,049	0,059	0,067	0,074	0,076	0,079	0,074
5	ΔJ_S	0,556	0,823	0,940	0,998	1,029	1,010	0,985	0,905
	J_m	1,191	0,790	0,567	0,420	0,258	0,180	0,125	0,065
	Δi_{10^0}	0,015	0,023	0,026	0,028	0,029	0,029	0,029	0,027
	Δi_{15^0}	0,033	0,049	0,057	0,060	0,064	0,063	0,062	0,058
	Δi_{20^0}	0,054	0,081	0,093	0,099	0,103	0,103	0,102	0,095

Übelstand nicht so stark in die Augen fällt, so hat das seinen Grund darin, daß bei Messungen zur Erfassung dieses störenden Strahlungsbetrages nur der Öffnungswinkel geändert wird. Die Unterschiede, die sich nun bei konstanter trübender Masse zwischen zwei Aktinometern mit verschiedenen Öffnungswinkeln ergeben, sind natürlich wesentlich geringer, als die absoluten Beträge. Eine Steigerung des Öffnungswinkels von 10^0 auf 20^0 erreicht bei den oben für die Gesamtstrahlung erwähnten Bedingungen auch gerade den Wert von 6%. Es müssen also für die Eingrenzung dieser Fehlerquelle schon bei mittleren Trübungen große Unterschiede in den Öffnungswinkeln zugrunde gelegt werden, soweit man nicht als erste Annäherung die hier berechneten Werte benutzen will. Der Abfall der Strahlung vom Sonnenrand ist eben so steil, daß ein verhältnismäßig großer Betrag schon bei kleinen Öffnungswinkeln mit zur Messung gelangt. Das Flächenwinkelverhältnis[1]) wird diese hier mitgeteilten Werte hier auch noch verändern, ebenso wie Abweichungen von der experimentell gemessenen und

[1]) M. Gerbal, Die Grundgesetze der Wärmestrahlung. Berlin 1917.

Tabelle 14. Intensitätsverlust, zu messende Intensität (Sollwert) und Himmelslicht für $2\alpha = 10^0$, 15^0 und 20^0 in Abhängigkeit von Trübungsfaktor und Luftmasse für Kurzstrahlung.

In cal min^{-1} cm^{-2}.

T		m							
		1	2	3	4	6	8	10	15
1	ΔJ_R	0,162	0,273	0,358	0,427	0,521	0,585	0,631	0,698
	J_m	0,604	0,493	0,408	0,339	0,245	0,181	0,135	0,068
	Δi_{10^0}	0,0005	0,001	0,001	0,001	$0,001_5$	0,002	0,002	0,002
	Δi_{15^0}	0,001	0,002	0,002	0,003	0,003	0,004	0,004	0,004
	Δi_{20^0}	0,002	0,003	0,004	0,004	0,005	0,006	0,006	0,007
1,5	ΔJ_S	0,068	0,097	0,111	0,114	0,106	0,092	0,078	0,048
	J_m	0,536	0,396	0,297	0,225	0,139	0,089	0,057	0,020
	Δi_{10^0}	0,002	0,003	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,003
	Δi_{15^0}	0,005	0,008	0,009	0,010	0,009	0,009	0,008	0,007
	Δi_{20^0}	0,008	0,012	0,014	0,015	0,015	0,015	0,013	0,012
2,5	ΔJ_S	0,179	0,246	0,250	0,229	0,200	0,159	0,124	
	J_m	0,425	0,247	0,158	0,100	0,045	0,022	0,011	
	Δi_{10^0}	0,005	0,007	0,007	0,007	0,007	0,006	0,005	
	Δi_{15^0}	0,011	0,016	0,017	0,016	0,015	0,013	0,011	
	Δi_{20^0}	0,019	0,026	0,027	0,026	0,024	0,021	0,018	
4	ΔJ_S	0,307	0,361	0,354	0,310	0,237			
	J_m	0,197	0,132	0,062	0,029	0,008			
	Δi_{10^0}	0,008	0,011	0,010	0,009	0,006			
	Δi_{15^0}	0,019	0,023	0,022	0,021	0,017			
	Δi_{20^0}	0,031	0,037	0,037	0,033	0,027			

gemittelten ZF. am Himmel wahrscheinlich sind. Die Tabellen 13 und 14 sollen aber auch nur als erste Orientierung über die wahrscheinliche Fehlergröße benutzt werden und von ihnen nun nicht eine wirklich exakte Korrektur der Strahlungsmessungen verlangt werden.

Ebenso ist bei allen anderen aus den experimentellen Werten gezogenen Folgerungen für Intensität und Polarisation des Himmelslichtes nicht eine absolute Übereinstimmung — selbst bei streng theoretischer Berechnung zu verlangen; wenn auch die Laboratoriumsmessungen wesentliche Abhängigkeiten der Streustrahlung von der Beschaffenheit der Teilchen nicht erweisen konnten, so müssen bei den großen Möglichkeiten, die für die optische Beschaffenheit der Teilchen in der Atmosphäre bestehen, doch große Abweichungen erwartet werden. Daß aber die Messungen mit den künstlichen Trübungen gute, d. h. mit Messungen aus der Atmosphäre vergleichbare Werte ergaben, muß als Argument für ihre Brauchbarkeit auch in den Fällen gewertet werden, wo Argumente für die Verläßlichkeit nicht angeführt werden können.

Zusammenfassung.

Durch Messung der diffusen Zerstreuung an Rauchen wird mit Hilfe einer künstlichen Lichtquelle eine Zerstreuungsfunktion ermittelt, und deren Abhängigkeit von der Größe und Art der Rauche, sowie von der Wellenlänge als gering befunden, so daß diese für die Anwendung der Funktion außer Acht bleiben können. Vergleiche mit den Messungen anderer Autoren liefern zum Teil befriedigende Übereinstimmung. Die Polarisationswerte zeigen mit einem sehr kräftig ausgeprägtem Maximum der positiven Polarisation ein von ziemlich allen anderen Befunden abweichendes Bild, das sich höchstens damit in Einklang bringen läßt, daß nach der Mieschen Theorie (l. c.) das Maximum der Polarisation stets in der Nähe des Minimums der Zerstreuungsfunktion zu erwarten ist. Anwendungen auf die Himmelsstrahlung sind für ihre Verteilung am Himmel sowie für die Zustrahlung des Himmels auf eine Kugel als auch auf eine horizontale Fläche und für die Polarisation gemacht, es wurden starke Abhängigkeiten von der Sonnenhöhe und dem Trübungsfaktor festgestellt, die sich wenigstens teilweise durch zum Vergleich herangezogene Messungen bestätigen lassen. Soweit hier keine quantitativen Vergleiche möglich waren, wurden sie ganz unterlassen. Die Arbeiten im Laboratorium, ihre Auswertung und der Anfang der Anwendungen auf die freie Atmosphäre wurden im Meteorologisch-Geophysikalischen Universitätsinstitut Frankfurt a. M. im Jahre 1933 durchgeführt.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. F. Linke für die weitgehende Freiheit, die er mir im Rahmen des Institutsbetriebes für die Durchführung der Arbeit gewährte, zu danken, ebenso auch für die Stellung der Arbeitsmittel und für manchen wertvollen Rat. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft schulde ich meinen Dank, da sie durch ein Stipendium die Durchführung der Arbeiten ermöglichte.

Über den Stark-Effekt am Neon.

Von **Walter Steubing** und **Heinrich Kindler** in Breslau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Januar 1936.)

Es wird ein lichtstarkes Entladungsrohr aus Metall für Untersuchungen am Stark-Effekt beschrieben. Mit diesem Rohre werden dann die Aufspaltungen von bisher unbekannten, lichtschwachen Seriengliedern des Neons beobachtet.

Über den Stark-Effekt am Neon liegen mehrere experimentelle Arbeiten vor[1]). Nyquist unternahm die ersten Messungen und zwar nach der Lo-Surdo-Methode. Er benutzte einen Vielprismenapparat, mit dem er eine große Dispersion erreichte. Er ging bis zu Feldstärken von 39000 Volt/cm. Die Auswertung seiner Spektrogramme war dadurch ziemlich erschwert, daß das Spektrum des Neons sehr linienreich ist und zur Zeit der Abfassung seiner Arbeit noch nicht entwirrt war.

Foster und Rowles erweiterten die Ergebnisse von Nyquist. Sie nahmen das Neonspektrum in einem größeren Wellenlängengebiet auf und erhöhten die Feldstärke bis zu 137000 Volt/cm und gingen zum Teil auch über Nyquists Dispersion hinaus. Mit der Lo Surdo-Anordnung maßen sie Linien bis zu einer Wellenlänge von 4250 Å hinunter und fanden eine große Anzahl von Komponenten, die bei Nyquist nicht verzeichnet sind. Es gelang ihnen, die vom Felde beeinflußten Linien an Hand des 1919 von Paschen[2]) aufgestellten Serienschemas einzuordnen. In der vorliegenden Arbeit sollte der Versuch gemacht werden, unter Verwendung der Starkschen Methode noch höhere Serienglieder zu messen, als dies Foster und Rowles getan hatten. Es war dazu notwendig, ein Rohr von großer Kanalstrahlenintensität zu verwenden, da ja die Lo Surdo-Methode von vornherein lichtstärker ist. Erfahrungen über den Bau von leistungsfähigen Rohren liegen vor durch die Arbeiten von Ritschl[3]) und Seemann und Orbán[4]).

Ein wassergekühlter Zylinder aus Messing diente als Anode (siehe Fig. 1). Die Wasserkühlung war an dem der Kathode zugekehrten Ende etwas zurückgezogen, um zu verhindern, daß durch die Entladung die Lötnaht angegriffen würde. Die Pumpleitung führte durch den ebenfalls gekühlten Anodendeckel hindurch. Damit nicht Kathodenstrahlen den

---

[1]) H. Nyquist, Phys. Rev. **10**, 226, 1917; Y. Ishida, Scient. Paper Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **9**, 16, 1928; J. S. Foster, W. Rowles, Proc. Roy. Soc. (A) London **123**, 80, 1929. — [2]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919; **63**, 201, 1920. — [3]) R. Ritschl, Phys. ZS. **35**, 313, 1934. — [4]) H. Seemann u. G. Orbán, Ann. d. Phys. **23**, 157, 1935.

Schliff treffen und erwärmen konnten, wurde eine Schleuse eingesetzt. Für die Anodenkühlung war eine besondere 4 m lange Wasserleitung aus Glasröhren vorhanden. Die Verluste infolge dieser Erdung waren zu vernachlässigen.

Die Kathode bestand aus einem Messingzylinder und war auf der ganzen Länge wassergekühlt. Dadurch waren alle Kittstellen genügend vor unzulässiger Erwärmung geschützt. In dem unteren Kathodenteil saßen die halbzylindrischen Aluminiumfeldplatten. Die eine war auf dem Kathodenboden festgeschraubt. Das Neongas wurde durch die schräge Bohrung in der Kathodenbacke in das Rohr eingelassen. Die Spannungsbacke wurde durch eine Feder, die gleichzeitig die Hochspannung zuführte, gegen die Kathode gedrückt. Durch vier Quarzstifte wurde sie in passendem Abstand von der geerdeten Platte gehalten. Die Quarzstifte waren so angeordnet, daß sie von der Entladung nicht getroffen werden konnten. Die Beobachtungsrichtung stand senkrecht zur Papierebene in der Fig. 1. In bekannter Weise wurde ein Teil des Feldes künstlich inhomogen gemacht[1]), um ähnlich wie bei der Lo Surdo-Methode neu auftretende Linien leichter auf ihre Feldabhängigkeit untersuchen zu können, und um bei linienreichen Spektren besser die Zugehörigkeit der Komponenten zu einzelnen Seriengliedern feststellen zu können. Über den Feldplatten befand sich ein Aluminiumteller. Er deckte das Feld gegen die Entladung ab. Der Schlitz für den Durchtritt der Kanalstrahlen war 16 mm lang und 0,8 mm breit.

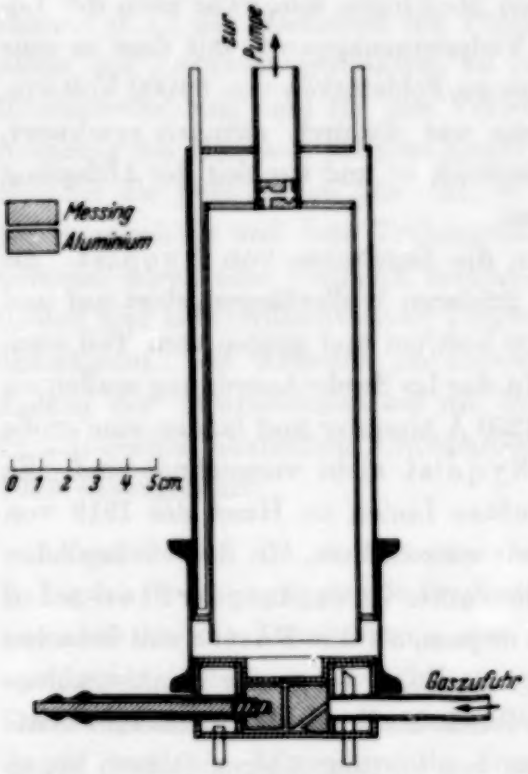


Fig. 1. Entladungsrohr.

Die Entladespannung für das Rohr entnahmen wir einer Stabilivolt-Anlage, die aus einem Wechselstromgenerator von 50 Perioden, Lufttransformator, Gleichrichter und Kondensatoren von 0,1 μF in Greinacher-

[1]) In der Fig. 1 nicht eingezeichnet.

Schaltung bestand[1]). Die Entladespannung betrug 8000 Volt, der Betriebsstrom 40 mA. Unabhängig davon war die Hochspannung für das angelegte Feld. Hierfür standen zwei Stabilivoltanlagen zur Verfügung, die wahlweise angeschaltet werden konnten. Bei der einen waren Spannungen bis zu 20000 Volt erreichbar. Die Spannungsregelung erfolgte durch Variation der Erregungsspannung der Maschine. Die andere, erheblich ergiebigere Anlage[2]) wurde automatisch durch einen Stabilisator konstant gehalten. Jedoch ergab diese Anordnung nur eine Spannung von maximal 4400 Volt. Die Feldspannung wurde mit einem Hochspannungsvoltmeter nach Starke und Schröder abgelesen.

Das Neon wurde einer Stahlbombe entnommen. Es wurde uns mit einer Reinheit von $> 99{,}5\,\%$ zur Verfügung gestellt. Wir arbeiteten stets mit strömendem Gas. Das Neon gelangte über eine Ausfriertasche und ein Nadelventil in das Entladungsrohr. Mit Hilfe des Nadelventils konnte der Gasdruck und damit die Entladespannung bequem konstant gehalten werden. Von Linien, die dem Neon nicht angehören, beobachteten wir auf unsern Platten nur das bekannte Aluminiumdublett bei 3944 und 3961 Å und die Balmer-Linien, zum Teil bis H_ε.

Wir untersuchten den Quereffekt. Die Beobachtungsrichtung Kanalstrahlen- und Kraftlinienrichtung standen aufeinander senkrecht. Das Feld wurde schwach verkleinert auf den Spektrographenspalt abgebildet. Vor dem Spalt befand sich ein Wollaston-Prisma, das die p und s-Komponenten trennte. Für die Aufnahmen wurde ein Wanschaff-Spektrometer gebraucht, bei dem das Okular durch eine Kamera ersetzt war. Er wurde teilweise mit einem Rutherford-Prisma, teils mit einem 60°-Prisma benutzt. Die Dispersion betrug im ersten Falle bei 4100 Å 13 Å/mm, im zweiten Falle 29 Å/mm. Als Aufnahmematerial diente die Ilford-Iso-Golden-Zenith-Platte. Den Nachteil ihrer großen Grobkörnigkeit mußten wir wegen ihrer hohen Empfindlichkeit in Kauf nehmen. Die Belichtungszeiten betrugen zwischen 2 und 5 Stunden.

Zunächst wurden Aufnahmen mit dem Rutherford-Prisma unternommen[3]). Wir konnten jedoch nur bis 4200 Å Neon-Linien beobachten, da dann das Prisma schon zu stark absorbierte.

Im Hinblick auf unsere Messungen unter 4200 Å (s. u.) haben wir unter 5000 Å einige Gruppen ausgemessen. Bei den Gliedern $2\,p_{10} - 6\,q$ und

---

[1]) Siehe L. Kassner, ZS. f. Phys. **81**, 346, 1933. — [2]) Nähere Beschreibung siehe W. Steubing u. J. A. Schaeder, Ann. d. Phys. **25**, 97, 1936. — [3]) Ein Versuch, das Spektralgebiet unter 4300 Å mit Hilfe eines 3 m-Gitters aufzunehmen, blieb trotz 12-stündiger Belichtung erfolglos.

Tabelle 1.
Feldstärke 72000 Volt/cm[1]).

		p		s		p	s
		$\Delta\nu$	Int.	$\Delta\nu$	Int.	$\Delta\nu$	$\Delta\nu$
$2\,p_{10} - 6\,q$	$6\,s_5$	− 324	5	− 324*	5	− 8	− 8*
($\lambda = 4425$)	$6\,s_4$	− 293	0,5	− 293*	0,5	− 7	− 7*
	$6\,d_6$	− 101	3	− 97	3	− 101	− 97
	$6\,f$	− 2*	2	− 7	3	− 18*	− 23
	$6\,g$	+ 46*	3	+ 55	3	+ 10*	+ 19
	$6\,h$	—	—	+ 120	1	—	+ 96
	$6\,p$	+ 198*	7	—	—	+ 38*	—
Feldstärke 49000 Volt/cm.							
$2\,p_{10} - 8\,q$	$8\,s_5$	− 201	5	− 162	3	− 69	− 31
($\lambda = 4175$)	$8\,d_6$	− 184	2	− 174	3		
		− 125	2	− 121	3		
		− 68	1,5	− 59	3		
	n diff?	− 26	1,5	+ 8	3		
		+ 36	4	+ 61	2		
		+ 122	5	+ 124	1,5		
		+ 151	4	+ 151	1,5		
$2\,p_{10} - 7\,q'$	$7\,s_2$	− 47	4	− 48	4		
($\lambda = 4165$)	n diff?	+ 9	3	—	—		
$2\,p_{10} - 7\,q''$	$7\,s_1''''$	− 146	2,5	− 146	1,5		
($\lambda = 4131$)	n diff?	− 84	2,5	− 80	1,5		

$2\,p_{10} - 7\,q$, die wir mit nahezu derselben Dispersion aufnahmen wie Foster und Rowles, erhielten wir etwas andere Ergebnisse als diese Autoren.

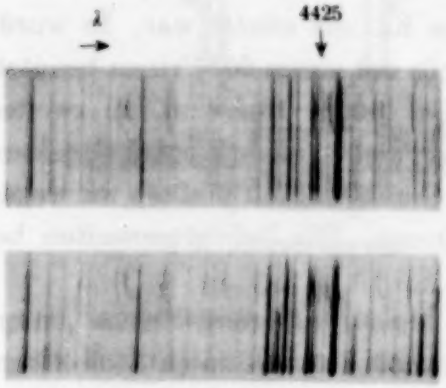


Fig. 2. Spektrum von 4200—4500 Å (3fach vergrößert).

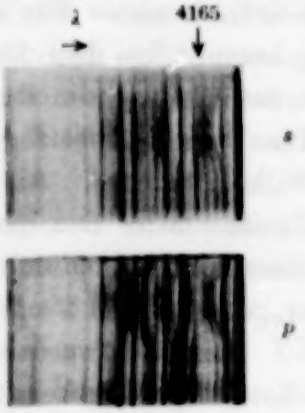


Fig. 3. Spektrum von 4000—4200 Å (3fach vergrößert).

Bei der letzteren Gruppe ($\lambda = 4269$) konnten wir feststellen, daß auch noch violette Komponenten auftreten. In der Ausmessung dieser Linien waren

[1]) Die mit einem Stern versehenen Komponenten sind von Foster und Rowles nicht angegeben.

wir leider stark behindert durch die große Anzahl der im Felde neu auftretenden Linien (siehe Fig. 2). Wir haben deshalb darauf verzichtet, die Werte in die Tabelle 1 aufzunehmen. Unsere Messungen an dem nächst niedrigeren Seriengliede $2\,p_{10} - 6\,q$ ($\lambda = 4425$) bei einer Feldstärke von 72000 Volt/cm zeigt die Tabelle 1. (In der Arbeit von Foster und Rowles hat durch einen Druckfehler diese Gruppe die Wellenlänge 4709 erhalten.) In der ersten und dritten Spalte sind die Verschiebungen von der angenäherten angegebenen Wellenlänge aus eingetragen. Wir haben aber auch jede Komponente auf die Feldstärke Null extrapoliert. Die Verschiebungen von der Lage $F = 0$ sind in der fünften und sechsten Spalte verzeichnet. Die Intensitäten sind okular geschätzt und in der zweiten und vierten Spalte angegeben. Auffallend ist die große Intensität der $p - p$-Kombination. Man beobachtet hier das entsprechende wie beim Helium, wo ja die $p - p$-Kombinationen stark erscheinen und zwar stärker, als sie nach der quantenmechanischen Rechnung von Jane Dewey[1]) zu erwarten sind.

Für die Untersuchung der Serienglieder unter 4200 Å mußte also auf das 60° Prisma zurückgegriffen werden, dessen Dispersion leider nicht groß war. Kompensiert wurde dieser Mangel zum Teil dadurch, daß ja die höheren Serienglieder größere Aufspaltungen zeigen und daß das Neonspektrum in dieser Gegend recht linienarm ist, wie man aus der Tabelle 2 ersieht. Wir geben hier den Teil von Paschens Tabelle, der uns hier interessiert, zur Orientierung wieder, zumal wir, wie sich aus Tabelle 1 ergibt, an allen angegebenen Gruppen Messungen gemacht haben. In der Tabelle 1 sind unsere Ergebnisse in diesem Wellenlängengebiet angegeben. Die Feldstärke betrug 49000 Volt/cm (Fig. 3) Im Gegensatz zu den Messungen an $2\,p_{10} - 6\,q$ war es beim Gliede $2\,p_{10} - 8\,q$ nicht möglich, bei den einzelnen Komponenten durch Extrapolation auf die Feldstärke Null zu entscheiden,

Tabelle 2.

Intensität			Serienglied
5	4198,099	23 813,60	$2\ p_{10} - 7{,}5\ s_5$
2	4196,415	23 823,16	$2\ p_{10} - 7{,}5\ s_4$
3,5	4175,488	23 942,56	$2\ p_{10} - 8\ d_6$
4,5	4175,23	23 944,08	$2\ p_{10} - 8\ d_5$
5	4174,369	23 948,98	$2\ p_{10} - 8\ d_3$
0,5	4173,966	23 951,29	$2\ p_{10} - 8\ d_2$
3	4166,091	23 996,56	$2\ p_{10} - 6{,}5\ s_3$
4	4164,802	24 003,99	$2\ p_{10} - 6{,}5\ s_2$
5	4131,054	24 200,08	$2\ p_{10} - 6{,}5\ s_1''$
2.5	4130,512	24 203,26	$2\ p_{10} - 6{,}5\ s_1'$

[1]) J. Dewey, Phys. Rev. **30**, 770, 1927.

ob sie der diffusen oder einer der nahdiffusen Serien angehören. Denn bei der kleinen verwandten Dispersion ist der bei der Extrapolation entstehende Fehler in der Größenordnung der Abstände der unverschobenen Komponenten. Nun besteht noch die Möglichkeit, aus den Messungen von Foster und Rowles und uns, von niedrigeren Seriengliedern zu extrapolieren. Auch diese Methode ist unsicher. Nach ihr hätte man anzunehmen, daß bei $2\,p_{10} - 8\,q$ von den acht verschobenen Komponenten sechs nahdiffusen Serien angehören.

Auffallend ist der Intensitätsunterschied zwischen den p- und s-Komponenten bei $\lambda = 4175$. Die nach rot verschobenen s-Komponenten sind stärker als die entsprechenden p-Komponenten. Bei den nach violett verschobenen Linien haben sich die Verhältnisse gerade umgekehrt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir zu großem Dank verpflichtet für die Mittel zur Beschaffung der Apparaturen und für die Bewilligung eines Forschungsstipendiums an den einen von uns (Kindler). Unser weiterer Dank gilt der Linde-Gesellschaft für die Überlassung des für die Untersuchung notwendigen Neons.

Breslau, Phys. Inst. d. Universität, Abt. f. angew. Physik.

Zur Herleitung der Vertauschungsregeln in der Neutrinotheorie des Lichtes.

Von **P. Jordan** in Rostock.

(Eingegangen am 9. Januar 1936.)

Die Fundamentalformel für den Zusammenhang der das Neutrinofeld und der das Lichtquantenfeld darstellenden Matrizen gewinnt an Handlichkeit durch Einführung *diskreter* Eigenfrequenzen; eine frühere Schwierigkeit, betreffend die Beseitigung gewisser Divergenzen, findet damit ihre Erledigung.

§ 1. Die vom Verfasser[1]) angegebene Formel

$$b_\nu = \frac{i}{\sqrt{|\nu|}} \int_{-\infty}^{+\infty} a_\omega c_{\nu-\omega} \, \mathrm{d}\omega, \tag{1}$$

welche aus „Fermischen" Amplitudenmatrizen a_ν, c_ν „Bosesche" Amplitudenmatrizen b_ν herstellt, veranlaßt recht komplizierte und langwierige Rechnungen, wenn man die Vertauschungsregel der b_ν beweisen will. Es hängt dies zusammen mit einer gewissen Divergenzschwierigkeit, die beim Versuch eines eleganteren Rechenganges eintritt, und welche eben nur mit umständlichen Betrachtungen umgangen werden kann. Daß hierbei der Sinn des Vorgehens, welches den tatsächlichen Wert einer in der Form $\infty - \infty$ auftretenden Konstanten zu ermitteln ermöglicht, etwas verschleiert wird, macht ebenfalls eine nochmalige Untersuchung der Angelegenheit wünschenswert.

Kronig[2]) hat darauf hingewiesen, daß die Formel (1) sich auf einen *unendlich langen* Wellenzug bezieht, und das die Betrachtung eines Wellenzuges *endlicher* Länge statt des Integrals eine diskrete Summe auftritt, wodurch die Verhältnisse sogleich viel durchsichtiger werden. Ist l die Periodizitätslänge, so sind

$$\lambda_1 = l, \quad \lambda_2 = \frac{l}{2}, \quad \lambda_3 = \frac{l}{3}, \quad \cdots, \quad \lambda_r = \frac{l}{r} \tag{2}$$

die zugehörigen Lichtwellenlängen (c/λ_r die Eigenfrequenzen). Kronig hat naheliegenderweise angenommen, daß auch die zugehörigen Neutrinowellenlängen durch (2) gegeben sind. Jedoch wird die Rechnung noch

---

[1]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **93**, 464, 1935. — [2]) R. de L. Kronig, Physica **2**, 491, 854, 965, 1935.

etwas einfacher, wenn man die etwas abweichende Annahme macht, daß die den Lichtwellenlängen (2) entsprechenden Neutrinowellenlängen durch

$$\lambda_{1/2} = 2l, \quad \lambda_{3/2} = \frac{2l}{3}, \quad \lambda_{5/2} = \frac{2l}{5}, \quad \cdots \tag{3}$$

gegeben sind.

Dies zugrunde legend wollen wir im folgenden zeigen, wie die erwähnte Divergenzfrage eindeutig aufzuklären ist.

§ 2. Wir nehmen also Matrizen

$$a_{1/2+r}, \quad c_{1/2+r}; \quad r = 0, \quad \pm 1, \quad \pm 2, \quad \cdots \tag{4}$$

an mit folgenden Eigenschaften:

$$\left.\begin{aligned} &a_{-\varkappa} = a_\varkappa^\dagger; \quad c_{-\varkappa} = c_\varkappa^\dagger; \\ &a_\varkappa a_\mu + a_\mu a_\varkappa = \delta_{\mu,-\varkappa}; \\ &c_\varkappa c_\mu + c_\mu c_\varkappa = \delta_{\mu,-\varkappa}; \\ &a_\varkappa c_\mu + c_\mu a_\varkappa = 0; \\ &\varkappa, \mu = \pm\tfrac{1}{2}, \ \pm\tfrac{3}{2}, \ \pm\tfrac{5}{2}, \ \ldots; \\ &\delta_{\varkappa\mu} = \begin{cases} 1 & \text{für } \mu - \varkappa = 0, \\ 0 & \text{für } \mu - \varkappa = \pm 1, \ \pm 2, \ \ldots \end{cases} \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Daraus bilden wir nun Matrizen b_k mit $k = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$ folgendermaßen:

$$\boxed{b_k = \frac{i}{\sqrt{|k|}} \sum_{\varkappa=-\infty}^{+\infty} a_\varkappa c_{k-\varkappa}.} \tag{6}$$

Behauptung 1: Für $k + j \neq 0$ ist

$$b_k b_j - b_j b_k = [b_k, b_j] = 0.$$

Beweis:

$$[b_k, b_j] = \frac{i}{\sqrt{|kj|}} \sum_{\substack{\varkappa,\iota \\ =-\infty}}^{+\infty} [a_\varkappa c_{k-\varkappa}, \ a_\iota c_{j-\iota}];$$

$$\begin{aligned} [a_\varkappa c_{k-\varkappa}, \ a_\iota c_{j-\iota}] &= a_\varkappa [c_{k-\varkappa}, \ a_\iota c_{j-\iota}] + [a_\varkappa, \ a_\iota c_{j-\iota}] c_{k-\varkappa} \\ &= -a_\varkappa a_\iota (c_{k-\varkappa} c_{j-\iota} + c_{j-\iota} c_{k-\varkappa}) + (a_\varkappa a_\iota + a_\iota a_\varkappa) c_{j-\iota} c_{k-\varkappa} \\ &= -a_\varkappa a_\iota \delta_{k-\varkappa, -j+\iota} + c_{j-\iota} c_{k-\varkappa} \delta_{\varkappa, -\iota}. \end{aligned}$$

Also wird

$$[b_k, b_j] = \frac{i}{\sqrt{|kj|}} \sum_{\varkappa=-\infty}^{+\infty} \{-a_\varkappa a_{k+j-\varkappa} + c_{j+\varkappa} c_{k-\varkappa}\}. \tag{7}$$

Für $k + j = r \neq 0$ ist nun

$$\sum_{\varkappa=-\infty}^{+\infty} a_\varkappa a_{r-\varkappa} = \tfrac{1}{2} \sum_\varkappa \{a_\varkappa a_{r-\varkappa} + a_{r-\varkappa} a_\varkappa\} = 0,$$

und ebenso verschwindet für $k + j \neq 0$ der andere Teil von (7). Somit ist die Behauptung bewiesen.

Behauptung 2: Die *Kronigsche Matrix*

$$B = i \sum_{\varkappa=-\infty}^{+\infty} a_\varkappa c_{-\varkappa} \tag{8}$$

ist mit allen b_k vertauschbar:

$$[B, b_k] = 0. \tag{9}$$

Der *Beweis* ist aus dem eben Ausgeführten zu entnehmen.

Behauptung 3: Für $k > 0$ ist

$$[b_k, b_{-k}] = 1.$$

Versucht man, dies aus (7) abzulesen, so ergibt sich ein Ausdruck $\infty - \infty$; und die Methode, welche zur Bestimmung des richtigen Wertes führt, verlangt eine genauere Erläuterung[1]): Wir wollen klarstellen, daß es sich dabei keineswegs etwa um einen formalen, und vielleicht willkürlichen Kunstgriff handelt.

Das Wesentliche ist dies: Zwischen $a_\varkappa a_{-\varkappa}$ mit $\varkappa > 0$ und $\varkappa < 0$ besteht ein *Unterschied:*

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{\varkappa=1/2}^{\infty} a_{-\varkappa} a_\varkappa = \sum_{\varkappa=1/2}^{\infty} L_\varkappa = \text{endlich}; \\ &\lim_{\varkappa\to\infty} a_{-\varkappa} a_\varkappa = 0. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{\varkappa=1/2}^{\infty} a_\varkappa a_{-\varkappa} = \sum_{\varkappa=1/2}^{\infty} (1 - L_\varkappa) = \text{unendlich}; \\ &\lim_{\varkappa\to\infty} a_{-\varkappa} a_\varkappa = 1. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Wir brauchen hier *für* $\varkappa > 0$ die Bezeichnungen

$$a_{-\varkappa} a_\varkappa = L_\varkappa = L_\varkappa^2; \quad c_{-\varkappa} c_\varkappa N_\varkappa = N_\varkappa^2. \tag{12}$$

In Rücksicht auf (10), (11) müssen wir in (6) die positiven und negativen Indizes sorgfältig unterscheiden.

Wir schreiben nach (6):

$$-i\sqrt{k}\, b_k = \left\{ \sum_{\varkappa=-\infty}^{\varkappa=-1/2} + \sum_{\varkappa=1/2}^{\varkappa=k-1/2} + \sum_{\varkappa=k+1/2}^{\varkappa=\infty} \right\} a_\varkappa c_{k-\varkappa},$$

$$= \sum\nolimits_1 + \sum\nolimits_2 + \sum\nolimits_3;$$

$$\sum\nolimits_1 = \sum_{\varkappa=1/2}^{\infty} a_\varkappa^\dagger c_{k+\varkappa}, \quad \sum\nolimits_2 = \sum_{\varkappa=1/2}^{\varkappa=k-1/2} a_\varkappa a_{k-\varkappa}, \quad \sum\nolimits_3 = \sum_{\varkappa=1/2}^{\infty} a_{k+\varkappa} c_\varkappa^\dagger.$$

[1]) Auf die Erwünschtheit einer diesbezüglichen Klarstellung hat mich Herr Heisenberg freundlichst aufmerksam gemacht.

Beachte:

$$i\sqrt{k}\,b_k^\dagger = \Sigma_1^\dagger + \Sigma_2^\dagger + \Sigma_3^\dagger.$$

Nun sieht man sofort, daß

$$[\Sigma_1 + \Sigma_2 + \Sigma_3,\ \Sigma_1^\dagger + \Sigma_2^\dagger + \Sigma_3^\dagger] = [\Sigma_1, \Sigma_1^\dagger] + [\Sigma_2, \Sigma_2^\dagger] + [\Sigma_3, \Sigma_3^\dagger]$$

ist. Ferner findet man schnell — und durch eine unproblematische Rechnung —, daß

$$[\Sigma_2, \Sigma_2^\dagger] = k - \sum_{x=1/2}^{x=k-1/2} (N_x + L_x) \tag{13}$$

und

$$\left.\begin{aligned} [\Sigma_1, \Sigma_1^\dagger] &= \sum_{x=1/2}^{\infty} \{L_x - N_{k+x}\}, \\ [\Sigma_3, \Sigma_3^\dagger] &= \sum_{x=1/2}^{\infty} \{N_x - L_{k+x}\}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Man beachte, daß nach (10) die beiden unendlichen Summen (14) *konvergent* sind: In unserer jetzigen Rechnung tritt nirgends etwas Divergantes auf — wie es der Fall gewesen wäre, wenn wir unsere Rechnung auf dem Wege über Ausdrücke der Form (11) ausgeführt hätten. *Addieren* wir nun die drei endlichen Ausdrücke (13), (14), so ergibt sich in der Tat das Behauptete.

Damit scheint mir die Vertauschungsregel der b_k:

$$[b_k, b_j] = -\delta_{k,-j}\frac{i}{|j|} \tag{15}$$

in einer jeden Zweifel ausschließenden Weise bewiesen.

§ 3. Die Matrix B hatte in Kronigs etwas abweichenden Aufstellungen halbzahlige Eigenwerte. Jetzt gilt

Behauptung 4: Die Matrix B hat Eigenwerte $0, \pm 1, \pm 2, \ldots$

Beweis: Wir bilden[1])

$$\left.\begin{aligned} \alpha_x &= \frac{a_x + i c_x}{\sqrt{2}}, \\ \gamma_x &= \frac{a_x - i c_x}{\sqrt{2}}; \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

diese α_x, γ_x haben ähnliche Eigenschaften wie die a_x, c_x:

$$\left.\begin{aligned} &\alpha_{-x} = \gamma_x^\dagger;\quad \gamma_{-x} = \alpha_x^\dagger; \\ &\alpha_x\alpha_\mu + \alpha_\mu\alpha_x = \gamma_x\gamma_\mu + \gamma_\mu\gamma_x = 0, \\ &\gamma_x\alpha_\mu + \alpha_\mu\gamma_x = \delta_{\mu_1 - x}. \end{aligned}\right\} \tag{5'}$$

[1]) Vgl. dazu die Erläuterungen bei P. Jordan, ZS. f. Phys. **98**, 759 1936.

Wenn wir *für* $\varkappa > 0$

$$\left.\begin{aligned} \alpha_\varkappa^\dagger \alpha_\varkappa &= 1 - \alpha_\varkappa \alpha_\varkappa^\dagger = N_\varkappa^{(+)}, \\ \gamma_\varkappa^\dagger \gamma_\varkappa &= 1 - \gamma_\varkappa \gamma_\varkappa^\dagger = N_\varkappa^{(-)} \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

und

$$\left.\begin{aligned} N^{(+)} &= \sum_{\varkappa = 1/2}^{\infty} N_\varkappa^{(+)}, \\ N^{(-)} &= \sum_{\varkappa = 1/2}^{\infty} N_\varkappa^{(+)} \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

schreiben, so wird offenbar

$$B = N^{(+)} - N^{(-)}; \tag{19}$$

damit ist die Behauptung bewiesen, da die einzelnen $N_\varkappa^{(+)}$, $N_\varkappa^{(-)}$ die ganzzahligen Eigenwerte 0,1 haben.

Nach Kronig besteht eine bedeutsame Beziehung zwischen B, der Gesamtenergie E der Neutrinos, und der Gesamtenergie W der Lichtquanten. Diese Beziehung lautet bei Kronig:

$$2(E - W) = B^2 - \tfrac{1}{4}.$$

Infolge der kleinen Modifikation, die wir an den Kronigschen Aufstellungen durch Einführung der halbzahligen Indizes $\varkappa$ vorgenommen haben, ändert sich auch diese Gleichung ein wenig:

Behauptung 5: Die Kronigsche Beziehung gewinnt die Gestalt

$$2(E - W) = B^2. \tag{20}$$

Endlich sei erwähnt, wie sich (6) darstellt bei Einführung der $\alpha_\varkappa, \gamma_\varkappa$ statt der $a_\varkappa, c_\varkappa$:

Behauptung 6: Es gilt für $k > 0$:

$$-\sqrt{k\, b_k} = \sum_{\varkappa = 1/2}^{\varkappa = k - 1/2} \alpha_\varkappa \gamma_{k-\varkappa} + \sum_{\varkappa = 1/2}^{\infty} \{\alpha_{k+\varkappa} \alpha_\varkappa^\dagger - \gamma_{k+\varkappa} \gamma_\varkappa^\dagger\}. \tag{21}$$

Die sogenannten *A*-Banden des Schwefels.

Von **E. Olsson** in Stockholm.

(Eingegangen am 13. Januar 1936.)

Sieben Banden im Emissionsspektrum des Schwefels sind analysiert. Alle werden als *A*-Banden bezeichnet und unterscheiden sich durch ihren einfacheren Bau von den Hauptbanden. Die Prädissoziationsgrenze wird für beide Systeme zu λ 2825 Å angesetzt. Im Grundzustand fällt jede zweite (ungerade) Rotationsstufe aus, was auf 0 Kernspin deutet.

Eine auffallende Erscheinung beim Schwefelspektrum ist das Auftreten schwacher Kanten, die sich nicht gut in das Hauptsystem einordnen lassen. Sie werden im allgemeinen einige Zehner cm^{-1} vor den Kanten des Hauptsystems beobachtet. Henri[1]) deutete sie als *R*-Kanten, wobei die Hauptkanten *Q*-Zweige sein sollten. Christy und Naudé[2]) einerseits und Curtis und Tolansky[3]) andererseits haben die schwachen Kanten als ein besonderes System angesehen, und die letzteren haben eine Kernschwingungsanalyse im Gebiet $\lambda\lambda$ 4830 bis 6610 Å gegeben, aus der hervorzugehen scheint, daß der Grundzustand beiden Systemen gemeinsam ist. Die Schwingungsstufen der Anfangszustände unterscheiden sich durch einen geringen Betrag, etwa 25 bis 40 cm^{-1}. Auch Christy und Naudé geben einige *A*-Banden im Ultraviolett an, aber es scheint kein Versuch veröffentlicht zu sein, die Banden aus den beiden Quellen unter gemeinsamen Gesichtspunkten zu ordnen. Curtis und Tolansky geben eine Tabelle der Differenzen in cm^{-1} der *A*-Banden und den unmittelbar neben ihnen befindlichen Hauptbanden, wobei die Grundzustände als dieselben angenommen werden. Wir geben hier die Zusammenstellung von Curtis und Tolansky wieder, mit den entsprechenden Differenzen vervollständigt, die sich aus den Angaben von Christy und Naudé berechnen lassen.

v' =	4	5	6	7	8	9
$\Delta\nu$ nach Curtis und Tolansky . .	38,0	41,4	39,9	40,0	40,8	24,8
$\Delta\nu$ nach Christy und Naudé . . .			36	37	34	20

Angesichts dessen, daß es sich um Kantenmessungen bei niedriger Dispersion handelt, können diese Differenzen wohl als übereinstimmend

[1]) V. Henri, Leipziger Vorträge 1931, S. 150. — [2]) A. Christy u. S. M. Naudé, Phys. Rev. **37**, 903, 1931. — [3]) W. E. Curtis u. S. Tolansky, Proc. Univ. Durham **8**, 323, 1931.

Tabelle 1.

Bande λ 2951,0 (7′ — 1″) A.

K	I	R	I	P
2	2	33 876,97		
4	2	76,97	3	33 873,22
6	3	76,48	3	70,92
8	3	75,40	4	68,12
10	4	73,77	4	64,77
12	4	71,51	4	60,91
14	4	68,75	3	56,44
16	3	65,47	2	51,39
18	3	61,56	2	45,75

Bande λ 2857,4 (8′ — 0″) A.

K	I	R	I	P
2	3	34 986,80		
4	3	86,80	4 u	34 982,77
6	1	85,98	2	80,50
8	2	84,68	2	77,53
10	4 u	82,77		73,97
12	2	80,21	3	69,73
14	2	76,89	2	64,99
16	1	73,45	2	59,44
18	2	68,90	1	53,60
20				46,97

Bande λ 2917,4 (8′ — 1″) A.

K	I	R	I	P
2	1	34 266,96		
4	1	66,96	2	34 263,08
6	1	66,18	2	60,64
8	1	64,90	1	57,83
10	2	63,08	1	54,26
12	2	60,64	2	50,09
14	1	57,32		45,38
16	1	53,90		39,79

Bande λ 2827,6 (9′ — 0″) A. Niedrigeres Niveau.

K	I	R	I	P
2	1	35 355,24	½	35 353,72
4	1	54,37	2	51,35
6	1	52,55	2	48,18
8	1	49,89	2	44,17
10	1	46,31	2	39,38
12	2	41,79	2	33,43
14	1	36,31	2	26,63
16	½	29,50	2	18,88
18	2	21,65	1	35 309,72
20			1	35 299,29

Bande λ 2886,3 (9′ — 1″) A. Niedrigeres Niveau.

K	I	R	I	P
2	1	34 635,41	½	34 633,88
4	½	34,52	2 d	31,68
6	1	32,63	1	28,33
8	1	30,04	3 d	24,23
10	2	26,59	1	19,46
12	4 uu	22,12	2	13,76
14	1 dd	16,61	1	34 606,96
16	2 d	09,89	1 d	34 599,18
18	2	01,91	1	90,24
20			½	79,94

Bande λ 2825,1 (9′ — 0″) A. Höheres Niveau.

K	I	R	I	P
4	½	35 385,91	0	35 383,08
6	½	83,75	½	79,74
8	1	80,71	1	75,40
10	1	76,70	1	70,08
12	1	71,84	1	63,77
14	1	66,06	1 u	56,52
16	2	59,24	2	48,51
18	2	51,35	2	39,38
20	2	41,79	½	29,15

Bande λ 2883,6 (9′ — 1″) A. Höheres Niveau.

K	I	R	I	P	K	I	R	I	P
2	1	34 667,28			12	1	34 652,14	1	34 644,12
4	1	66,09	½	34 663,32	14	1	46,48	2	37,02
6	1	64,00	½	60,05	16	1	39,74	1	29,02
8	0	61,00	1	55,70	18	2 d	31,68	1	20,10
10	1	57,04	1	50,32	20			2 d	09,89

Tabelle 2.

A. Kombinationsdifferenzen: Grundzustand.

K	$v''=0$			K	$v''=1$			
	$(8'-0'')$	$(9'-0'')^1$	$(9'-0'')^2$		$(7'-1'')$	$(8'-1'')$	$(9'-1'')^1$	$(9'-1'')^2$
3	4,03	3,89		3	3,75	3,88	3,73	3,96
5	6,30	6,19	6,17	5	6,05	6,32	6,19	6,04
7	8,45	8,38	8,35	7	8,36	8,35	8,40	8,30
9	10,71	10,51	10,63	9	10,63	10,64	10,58	10,68
11	13,04	12,88	12,93	11	12,86	12,99	12,83	12,92
13	15,22	15,16	15,32	13	15,07	15,26	15,16	15,12
15	17,45	17,43	17,55	15	17,36	17,53	17,43	17,46
17	19,85	19,78	19,86	17	19.72		19,65	19,64
19	21,93	22,36	22,20	19			21,97	21,79

B. Kombinationsdifferenzen: Anfangszustand.

K	$v'=7$	$v'=8$	$v'=8$	$v'=9$ Niedrigeres Niveau		K	$v'=9$ Höheres Niveau	
	$(7'-1'')$	$(8'-0'')$	$(8'-1'')$	$(9'-0'')^1$	$(9'-1'')^1$		$(9'-0'')^2$	$(9'-1'')^2$
4	3,75	4,03	3,88	3,02	2,84	4	2,83	2,77
6	5,56	5,48	5,54	4,37	4,30	6	4,01	3,95
8	7,28	7,15	7,07	5,72	5,81	8	5,31	5,30
10	9,00	8,80	8,82	6,93	7,13	10	6,62	6,72
12	10,60	10,48	10,55	8,36	8,36	12	8,07	8,02
14	12,31	11,90	11,94	9,68	9,65	14	9,54	9,46
16	14,08	14,01	14,11	10,62	10,71	16	10,73	10,72
18	15,81	15,30		11,90	11,67	18	11,97	11,58
						20	12,64	

angesehen werden. Hierbei ist aber zu bemerken, daß von Christy und Naudé eine A-Bande auch als Hauptbande $(10'-2'')$ eingeordnet wird. Beides kann nicht richtig sein. Weil es aus mehreren Gründen wahrscheinlich ist, daß das Niveau $v'=10$ prädissoziiert ist, müssen wir vorziehen, die Bande als eine A-Bande zu bezeichnen. Die Bande $10'-1''$ des Hauptsystems wird also hier als $(8'-0'')\,A$ angegeben und $(10'-2'')$ als $(8'-1'')\,A$. Diese Einordnung wird auch durch die Rotationsanalyse gestützt, aus der hervorgeht, daß sämtliche analysierten Banden (Tabelle 1 und 2) eine einfache Rotationsstruktur im Vergleich mit den Hauptbanden haben.

Wie man sieht, sind nur einfache R- und P-Zweige angegeben. Man wird jedoch zögern, die A-Banden als ein ${}^1\Sigma-{}^1\Sigma$-System zu bezeichnen, wenn der Grundzustand mit dem sehr komplizierten Hauptsystem gemeinsam ist. Eine große Schwierigkeit bieten die $(9'-0'')$- und $(9'-1'')$ A-Banden. Während die Kombinationsdifferenzen des Grundzustandes mit den entsprechenden Kombinationen der Banden $(8'-0'')\,A$, $(8'-1'')\,A$ und

$(7' - 1'')\,A$ befriedigend übereinstimmen, sind die Kombinationen des Anfangszustandes völlig verschieden. Man darf wohl diese Störung im B' Wert mit der starken Störung in den Kernschwingungsdifferenzen in Zusammenhang bringen, die gerade hier einsetzt (nach Curtis und Tolansky). Schwer einzuordnen ist weiter eine Bande λ 2825,1 Å, $\nu = 35386\ \mathrm{cm^{-1}}$, die hier auch als $(9' - 0'')\,A$ bezeichnet wird. Sie liegt also $30\ \mathrm{cm^{-1}}$ vor der von Christy und Naudé angegebenen $(9' - 0'')\,A$. In Absorption messen hier Christy und Naudé eine Kante $\nu = 35381\ \mathrm{cm^{-1}}$, die sie als $(11' - 1'')$ des Hauptsystems einordnen. Im Emissionsspektrum ist das völlig unmöglich, denn das Niveau $11'$ ist sicher prädissoziiert. Auch von höheren Niveaus des A-Systems kann keine Rede sein. Es bleibt also nichts anderes übrig als eine Verdoppelung des Niveaus $v' = 9\,(A)$, als eine Folge der Störung anzunehmen.

In der folgenden Zusammenstellung geben wir die Rotationskonstanten, die sich aus den Kombinationsdifferenzen berechnen lassen.

Grundzustand:

$v'' = 0$, $B_0'' = 0{,}283$, 0,280, 0,282, Mittel $0{,}282\ \mathrm{cm^{-1}}$.

$v'' = 1$, $B_1'' = 0{,}279$, 0,282, 0,280, 0,280, Mittel $0{,}280\ \mathrm{cm^{-1}}$.

Erregter Zustand: $v' = 7$, $B_7' = 0{,}213\ \mathrm{cm^{-1}}$.

$v' = 8$, $B_8' = 0{,}210$, 0,211, Mittel $0{,}210\ \mathrm{cm^{-1}}$.

$v' = 9$ (niedrigeres Niveau), $B_9' = 0{,}165$, 0,166, Mittel $0{,}166\ \mathrm{cm^{-1}}$.

$v' = 9$ (höheres Niveau), $B_9' = 0{,}158$, 0,158, Mittel $0{,}158\ \mathrm{cm^{-1}}$.

Wenn man α' gleich 0,0015 setzt und auf das als anormal angesehene $9'$-Niveau keine Rücksicht nimmt, bekommt man $B_e' = 0{,}222$, was natürlich infolge der unsicheren Extrapolation nur als vorläufig zu bezeichnen ist. Die Kernabstände können dann für den Grundzustand zu $r_e'' = 1{,}93$ und für den Anfangszustand zu $r_e' = 2{,}17$ Å bestimmt werden.

Im Laufe der Zeit sind verschiedene Werte der Konstanten B, und damit der Kernabstände des Schwefelmoleküls veröffentlicht worden. Die hier gemachten Bestimmungen weichen erheblich von allen früheren ab, mit Ausnahme der Angaben von Badger[1]), die durch eine kühne Umrechnung aus den Daten von Naudé und Christy[2]) ermittelt wurden.

---

[1]) R. M. Badger, Phys. Rev. **46**, 1025, 1934. — [2]) S. M. Naudé u. A. Christy, ebenda **37**, 490, 1931.

Tabelle 3.

	B'	B''
Henri und Teves[1])	(2,0) cm^{-1}	(2,2) cm^{-1}
Naudé und Christy	0,319	0,409
Badger	0,230	0,309
Van Dijk und Lameris[2])	0,275	0,354
Hier	(Extr. 0,222)	0,282

Eine Untersuchung über das Hauptsystem des Schwefels ist angefangen. Man kann hier etwa dieselben Rotationskonstanten erwarten wie bei den normalen A-Banden.

Für die Anregung zu dieser Untersuchung sowie für seine guten Ratschläge danke ich Herrn Prof. Dr. E. Hulthén herzlichst.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, Januar 1936.

---

[1]) V. Henri u. M. C. Teves, C. R. **179**, 1156, 1924. — [2]) E. W. van Dijk u. A. Lameris, Physica **2**, 785, 1935.

Über den Zusammenhang zwischen der Symmetrie eines Kristallgitters und den Zuständen seiner Elektronen.

Von **F. Hund** in Leipzig.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1936.)

Während die Periodizität eines Kristallgitters die Existenz eines Wellenzahlvektors $\mathfrak{k}$ zur Folge hat und die Kristallklasse gewisse Symmetrien der Energie $E(\mathfrak{k})$, hängt es von den übrigen Eigenschaften der Raumgruppe ab, ob und wie „Energiebänder" der Elektronen zusammenhängen. Man kann dieses Verhalten von $E(\mathfrak{k})$ aus einer Untersuchung der „Symmetriecharaktere" der Eigenfunktionen schließen.

1. Symmetrie und Eigenfunktionen. Versucht man zu verstehen, warum bestimmte Stoffe in bestimmten Kristallgittern vorkommen, oder versucht man gewisse Eigenschaften, etwa elektrische Leitfähigkeit oder magnetisches Verhalten, auf den Bau des Kristallgitters zurückzuführen, so hat man zu untersuchen, wie die Energiezustände (Terme) der Elektronen eines Kristallgitters und die Eigenfunktionen vom Gitterbau abhängen. Wir wollen hier die Näherung zugrunde legen, bei der die einzelnen Elektronen in statischen Kraftfeldern (die die Kerne und die übrigen Elektronen ersetzen) betrachtet werden, und die Teilfrage nach der qualitativen Termstruktur stellen: *Welche Eigenschaften der Termstruktur der Elektronen in einem Kristallgitter folgen qualitativ aus der Gittersymmetrie?*

Eine quantitative Berechnung der Termstruktur wäre für viele Fragen das Wichtigere. Bei solchenRechnungen, die ja immer mehr oder weniger grobe Näherungen sein müssen, kann man aber oft nicht entscheiden, welche der besonderen Züge des Ergebnisses von den Vereinfachungen in der Rechnung herrühren. Man wird also auch da auf die Frage nach den qualitativ und allgemein aus der Gittersymmetrie folgenden Eigenschaften der Termstruktur geführt.

Aus den Symmetrieeigenschaften eines quantenmechanischen Systems sind häufig wichtige Schlüsse auf das Verhalten der Eigenfunktionen und damit auch auf die Termstruktur gezogen worden. So folgt aus der Kugelsymmetrie der Atome, daß die einzelnen Elektronen darin s- oder p- oder d-Eigenfunktionen haben mit bestimmtem Entartungsgrad (Zahl der Eigenfunktionen, die zu einem Eigenwert gehören). Zusammen mit einfachen energetischen Abschätzungen gibt das den Aufbau des periodischen Systems der Elemente und einen Überblick über die Atomspektren. Geht man von den Atomen zu den Molekeln, so ist die Symmetriebetrachtung, das Auf-

suchen der „Symmetriecharaktere" der Eigenfunktionen allein nicht ganz so ergebnisreich. Das hängt damit zusammen, daß die Entartungsgrade infolge der niedrigeren Symmetrie geringer sind und man deshalb mehr quantitative Kenntnis braucht. Bei Kristallgittern ist das Ergebnis aus dem gleichen Grunde im allgemeinen noch etwas bescheidener. Wir wollen aber die Frage bei den Gittern ähnlich stellen, wie es bei Atom und Molekel geschehen ist: *Folgen aus den Symmetrieeigenschaften eines Kristallgitters besondere „Symmetriecharaktere" der Eigenfunktionen, und was bedeuten sie für die Termstruktur?*

Unter dem „Symmetriecharakter" verstehen wir eine Eigenschaft der zu einem bestimmten Eigenwert gehörigen, auf Grund der Symmetrieeigenschaften des quantenmechanischen Systems miteinander entarteten Eigenfunktionen. Der Symmetriecharakter ist der Inbegriff solcher Transformationseigenschaften dieser Eigenfunktionen, die aus den Symmetrieeigenschaften des Systems folgen[1]).

Die Symmetrie eines Gitters[2]), d. h. die Gesamtheit der Deckoperationen, die es in sich überführen, wird beschrieben durch seine *„Raumgruppe"*. Diese ist für uns hier eine Eigenschaft des Potentials $V(\mathfrak{r})$ der Elektronen; ob diese Funktion des Ortes $(\mathfrak{r})$ punktförmige Singularitäten hat („Gitterpunkte"), ist uns gleichgültig. Wir ordnen diese Raumgruppen den *„Kristallklassen"* unter, das sind die Inbegriffe der makroskopisch erkennbaren

[1]) Wenn wir zunächst nur die Koordinatentransformationen betrachten, die die Schrödinger-Gleichung invariant lassen (Vertauschung von gleichen Teilchen, Deckoperationen im gewöhnlichen Raum, Änderung des Zeitnullpunktes), so entsprechen die möglichen Symmetriecharaktere eines Systems bekanntlich genau den „Darstellungen" (im Sinne der Gruppentheorie) der Gruppe der Koordinatentransformationen, die die Schrödinger-Gleichung invariant lassen. Der Symmetriecharakter der zu einem Eigenwert gehörigen Eigenfunktionen ist erschöpfend ausgedrückt durch den „Charakter" (im gruppentheoretischen Sinne) der entsprechenden Darstellung. Es besteht also kein Grund, das Wort „Symmetriecharakter" zu vermeiden, mit Rücksicht auf diesen Gebrauch des Wortes „Charakter" in der Gruppentheorie. Wenn der Hamilton-Operator in der Schrödinger-Gleichung zeitfrei und reell ist, und

$$\psi(\mathfrak{r}, t) = u(\mathfrak{r})\, e^{i\omega t}$$

eine Eigenfunktion ist, so ist auch $u^*(\mathfrak{r})\, e^{i\omega t}$ eine Eigenfunktion. In der zeitfreien Schrödinger-Gleichung gehören also u und u^* zum gleichen Eigenwert. Hier geht der in der Physik benutzte Begriff des Symmetriecharakters etwas (aber in einfacher Weise) über das hinaus, was in der Gruppentheorie mit dem Begriff Darstellung und Charakter der Darstellung erfaßt wird. Die allgemeine Bedeutung der Zeitumkehr für den Symmetriecharakter hat E. Wigner, Göttinger Nachr., math.-phys. Kl., Jg. 1932, S. 546 untersucht. — [2]) Vgl. etwa P. P. Ewald, Die Erforschung des Aufbaus der Materie mit Röntgenstrahlen. Handb. d. Physik, 2. Aufl., Bd. XXIII/2, S. 207, Berlin 1933.

Symmetrieeigenschaften, und den „Translationen", also den in ihnen enthaltenen Periodizitäten, beschrieben durch die Vektoren $\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3$ (die „Translationen" entsprechen den „Bravaisschen Gittern"). Dabei ist für uns die Gliederung

Translation — Kristallklasse — Raumgruppe

zweckmäßig. Natürlich kehrt dann eine bestimmte Kristallklasse auch bei anderen Translationen wieder. Zur Erläuterung unserer Gliederung kann man etwa die im 5. Abschnitt (Fig. 3) als Beispiel betrachteten zweidimensionalen Raumgruppen der rechteckigen und rhombischen Translation heranziehen.

2. *Folgen der Gitterperiodizität und der Kristallklasse*[1]). Aus der *Periodizität* des Gitters

$$V(\mathfrak{r}) = V(\mathfrak{r} + \mathfrak{a}_1) = V(\mathfrak{r} + \mathfrak{a}_2) = V(\mathfrak{r} + \mathfrak{a}_3),$$

wo $\mathfrak{r}$ der Ortsvektor und $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ primitive Periodenvektoren sind, folgt nach Bloch, daß die Eigenfunktionen in der Form

$$u(\mathfrak{r}) = p(\mathfrak{r})\, e^{2\pi i \mathfrak{k}\mathfrak{r}} \tag{1}$$

geschrieben werden können, wo p periodisch in $\mathfrak{r}$ wie das Potential $V(\mathfrak{r})$ ist. Durch diese Schreibweise ist zu gegebener Funktion u der „Wellenzahlvektor" $\mathfrak{k}$ nicht eindeutig festgelegt; vielmehr kann er durch

$$\mathfrak{k} + h_1 \mathfrak{b}_1 + h_2 \mathfrak{b}_2 + h_3 \mathfrak{b}_3$$

ersetzt werden, wo h_1, h_2, h_3 ganze Zahlen sind und $\mathfrak{b}_1$, $\mathfrak{b}_2$, $\mathfrak{b}_3$ das reziproke Gitter bestimmen ($\mathfrak{a}_i \mathfrak{b}_j = \delta_{ij}$, 0 oder 1). Wir wollen dieses reziproke Gitter im $\mathfrak{k}$-Raum also allein bestimmt sein lassen durch die Periodizität von V im $\mathfrak{r}$-Raum, also durch die äquivalenten $\mathfrak{k}$ für die Form (1) der Eigenfunktionen. Es ist dann unabhängig davon, was für Symmetrieeigenschaften $V(\mathfrak{r})$ noch hat[2]). Zu einem bestimmten $\mathfrak{k}$ (und den ihm äquivalenten) gehören unendlich viele Energiewerte $E(\mathfrak{k})$. Die für jedes $\mathfrak{k}$ tiefsten $E(\mathfrak{k})$-Werte fassen wir zu einem „*Energieband*" zusammen, ebenso die zweittiefsten usw. Die so entstandenen Funktionen $E(\mathfrak{k})$ sind in $\mathfrak{k}$ stetig und periodisch mit den Perioden des reziproken Gitters:

$$E(\mathfrak{k}) = E(\mathfrak{k} + \mathfrak{b}_1) = E(\mathfrak{k} + \mathfrak{b}_2) = E(\mathfrak{k} + \mathfrak{b}_3).$$

Es kann vorkommen, daß verschiedene Energiebänder an bestimmten $\mathfrak{k}$-Stellen „zusammenhängen", so daß man stetig von einem Band in ein

[1]) Vgl. A. Sommerfeld u. H. Bethe, Elektronentheorie der Metalle. Handb. d. Physik, 1. Aufl., Bd. XXIV/2, S. 333. Berlin 1933; J. C. Slater, Rev. mod. Physics **6**, 209, 1934. — [2]) Wir führen also nicht ein das „reziproke Gitter mit Gewicht", das ja im allgemeinen gar nicht periodisch ist (vgl. P. P. Ewald, l. c.).

anderes kommen kann[1]). Bei der hier gewählten Festlegung des Begriffs Energieband gehören zu einem Band soviel Zustände wie Gitterzellen (Fundamentalbereiche für die Translation) betrachtet werden, also *ein Zustand pro Gitterzelle*; nach dem Pauli-Prinzip kann das Band also zwei Elektronen pro Zelle aufnehmen.

Da $V(\mathfrak{r})$ reell ist, gehören $u(\mathfrak{r})$ und $u^*(\mathfrak{r})$ zum gleichen Eigenwert der Schrödinger-Gleichung. Es liegt eine notwendige Entartung vor, wenn nicht gerade $\mathfrak{k}$ und $-\mathfrak{k}$ äquivalente Punkte des reziproken Gitters sind. Innerhalb der Energiebänder ist also $E(\mathfrak{k}) = E(-\mathfrak{k})$.

Die *Kristallklasse* drückt die Gleichwertigkeit von Richtungen in $V(\mathfrak{r})$ aus. Dies gibt die Gleichwertigkeit der entsprechenden Richtungen im $\mathfrak{k}$-Raum und bestimmt damit eine höhere Symmetrie von $E(\mathfrak{k})$. Wegen $E(\mathfrak{k}) = E(-\mathfrak{k})$ kann die Symmetrie im $\mathfrak{k}$-Raum auch höher sein als die Symmetrie im $\mathfrak{r}$-Raum. Eine Symmetrieklasse ohne Symmetriezentren kann dieselbe Symmetrie im $\mathfrak{k}$-Raum ergeben wie eine mit Symmetriezentrum; beide haben dann die gleiche „Laue-Symmetrie". Die Symmetrien im $\mathfrak{k}$-Raum können Anlaß geben zu „notwendigen" Entartungen von Zuständen. Wenn dagegen zu verschiedenen (im reziproken Gitter nicht äquivalenten) $\mathfrak{k}$ dasselbe E gehört, ohne daß dies aus der Gittersymmetrie folgt, so haben wir eine „zufällige" Entartung (da E eine Dimension hat und $\mathfrak{k}$ im Raume drei, so kommt das immer vor). Durch Abänderung des Potentials ohne Änderung der Gittersymmetrien kann eine bestimmte solche zufällige Entartung immer aufgehoben werden.

3. Folgen der Raumgruppe in der Peierls-Brillouinschen Näherung. Die Invarianz gegen bestimmte Translationen war schon eine Eigenschaft des Kristallgitters, die nicht völlig am makroskopischen Verhalten zu erkennen war. Weitere Symmetrieelemente, die die verschiedenen Raumgruppen der gleichen Kristallklasse unterscheiden, sind solche Gleitspiegelebenen (im Zweidimensionalen Gleitspiegelachsen), die nicht schon in der Beschreibung der durch Kristallklasse und Translation angegebenen Symmetrie enthalten sind, und Schraubenachsen.

Der Einfluß dieser Symmetrieelemente auf die Streuung der Röntgenstrahlen ist bekannt. Sie können Anlaß sein, daß gewisse Streuungen, die im einfachen Translationsgitter vorhanden wären, durch Interferenz ausgelöscht werden[2]). Neben diesen notwendig aus der Raumgruppe folgenden Auslöschungen gibt es noch andere „zufällige" Auslöschungen, die auf

[1]) Beispiele hierzu und zu manchem Folgenden bei F. Hund u. B. Mrowka, Ber. d. Sächs. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl., **87**, 185, 325, 1935 (im folgenden mit I und II angeführt). — [2]) Auslöschungsgesetze siehe P. P. Ewald, l. c.

Kommensurabilitäten in den Abständen gleicher Atome im Gitter unabhängig von der Raumgruppe beruhen oder auf Kommensurabilitäten im Streuvermögen verschiedener Atome.

Bei der Behandlung der *Elektronen in einem Kristallgitter in der Näherung, bei der sie fast freie Elektronen sind* und das Gitter eine kleine Störung (Peierls, Brillouin) ist, tritt etwas Entsprechendes auf. Für bestimmte $\mathfrak{k}$ sind die Störungen durch das Gitter besonders stark, dort entstehen Aufspaltungen der Energie. Bei einfachen Translationsgittern kann man diese Aufspaltungen durch folgende Konstruktion finden[1]): Man denke sich die Energie

$$E = \frac{h}{2m}\mathfrak{k}^2$$

der freien Elektronen im $\mathfrak{k}$-Raum eingetragen und diese Bedeckung des $\mathfrak{k}$-Raumes mit der Periodizität des reziproken Gitters unendlich oft wiederholt. Auf den Ebenen, wo sich solche Bedeckungen des $\mathfrak{k}$-Raumes mit gleichem E schneiden, findet infolge der Störung durch das Gitter eine Aufspaltung statt. Die sich vorher durchsetzenden E-Räume zerfallen in einzelne Energiebänder, die jetzt einen Zustand pro Gitterzelle enthalten. Ein Zusammenhang von Bändern tritt hier nicht auf. Bei Gittern, die nicht einfache Translationsgitter sind, können infolge der Gleitspiegelebenen und Schraubenachsen gewisse der Durchsetzungen der E-Räume bestehen bleiben, also Energiebänder zusammenhängen, nämlich dann, wenn die entsprechenden Streuungen durch Interferenz ausgelöscht werden[2]).

4. Eine für den Zusammenhang von Energiebändern notwendige Eigenschaft der Raumgruppe. Die Überlegungen von Peierls, Brillouin und Jones knüpfen an an den Fall genähert freier Elektronen. Dieser ist nun für die Wirklichkeit häufig keine gute Näherung; es entsteht also das Bedürfnis, zu untersuchen, was an den Ergebnissen über den Zusammenhang von Bändern von der Voraussetzung dieser Näherung unabhängig ist und nur aus den Symmetrieeigenschaften (aus der Raumgruppe) des Kristallgitters folgt.

Wenn Energiebänder zusammenhängen infolge von Eigenschaften der Raumgruppe, so müssen sie es in jeder Näherung tun, die diese Eigen-

---

[1]) Die Behandlung räumlicher Gitter in dieser Näherung verdanken wir L. Brillouin. Die oben gegebene Vorschrift stimmt sachlich mit der von Brillouin überein (Quantenstatistik, S. 281ff., Berlin 1932), ist aber vielleicht etwas einfacher. — [2]) H. Jones, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 225, 1934 benutzt solches Wegfallen von Lücken zwischen den Energiebändern. Vgl. Fußnote 1, S. 136 dieser Abhandlung.

schaften richtig benutzt, also auch in der Brillouinschen. Die *Auslöschung von Streuungen ebener Wellen auf Grund von durch die Symmetrie bedingten Kommensurabilitäten im Gitter* ist also sicher *eine notwendige Bedingung für den Zusammenhang von Energiebändern*; solche Auslöschungen treten nur auf bei Gleitspiegelebenen, die nicht schon im reinen Translationsgitter vorhanden sind, und bei Schraubenachsen. Es ist nicht gesagt, daß die Bedingung auch hinreicht. Wir werden nachher ein Beispiel finden, wo der Zusammenhang in $E(\mathfrak{k})$, soweit er aus der Raumgruppe folgt und unabhängig von der Art der Näherung gilt, etwas geringer ist als in der mit genähert ebenen Wellen arbeitenden Brillouinschen Näherung.

Auf diese notwendige Bedingung stoßen wir noch von einer ganz anderen Seite her. Wenn Energiebänder zusammenhängen infolge von Eigenschaften der Raumgruppe, so müssen sie es für jedes Potential $V(\mathfrak{r})$ tun, das zu dieser Raumgruppe gehört. Wählen wir $V(\mathfrak{r})$ so, daß es einige gleich tiefe Mulden hat und dazwischen genügend hohe oder breite Schwellen, so liegen die Energiewerte in der Nähe der Energien der einzelnen für sich bestehenden Mulde. Es liegen also immer mindestens soviel Zustände pro Gitterzelle energetisch nahe beieinander, wie es Mulden in der Gitterzelle gibt, und es gibt Energien (nichtentartete Terme der für sich bestehenden Mulde), wo nicht mehr Zustände nahe beieinanderliegen und wo die übrigen Zustände durch große Lücken getrennt sind. *Damit Energiebänder zusammenhängen auf Grund der Raumgruppe, ist also notwendig, daß zu der gegebenen Raumgruppe das Potential nicht so gewählt werden kann, daß es nur eine tiefe Mulde pro Gitterzelle hat.* Dazu sind *Gleitspiegelebenen* [illegible]*ag*, die nicht schon im reinen Translationsgitter sind, *oder Schrauber*[illegible]*n*. Es ist auch damit nicht gesagt, daß die Bedingung hinreicht; es könnte sein, daß für das hier eingeführte Potential wohl mehrere Zustände pro Gitterzelle nahe beieinander liegen, aber nicht zusammenhängen. Außerdem besteht natürlich die Aufgabe, die Art des Zusammenhangs zu untersuchen.

Als Anwendung betrachten wir zweidimensionale Gitter der in Fig. 1 dargestellten Raumgruppe. Die Zeichnung zeigt schon, daß man $V(\mathfrak{r})$ so wählen kann, daß nur eine tiefe Mulde auf die Gitterzelle kommt. Aus der Raumgruppe folgt also kein Zusammenhang von Energiebändern (die je einen Zustand pro Gitterzelle enthalten). Diese Raumgruppe ist verwirklicht in den zwei ebenen Koordinationsgittern der Fig. 2. Das eine enthält zwei Atome pro Gitterzelle, das andere nur eins. Gehen wir zum Fall weitgetrennter Atome mit einem s-Elektron über, so rücken soviel Zustände energetisch zusammen, wie wir Atome betrachten, im ersten Gitter also zwei Zustände pro Gitterzelle, im zweiten Gitter nur ein Zustand pro Gitter-

zelle. Die beiden Zustände pro Gitterzelle des ersten Gitters, die energetisch nahe beieinander liegen, bedeuten aber nicht, daß zwei Energiebänder aus Symmetriegründen zusammenhängen. Eine Rechnung nach Bloch und eine Rechnung nach Slater zeigen allerdings einen solchen Zusammenhang[1]).

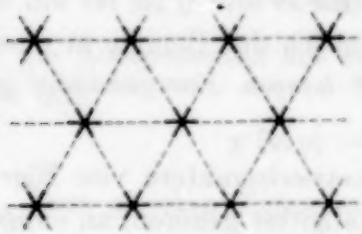


Fig. 1. Eine zweidimensionale Raumgruppe.

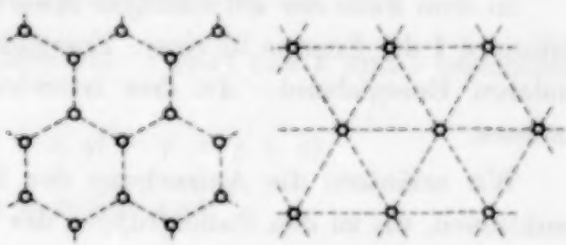


Fig. 2. Zwei Koordinationsgitter gleicher Raumgruppe.

Dieser rührt aber von der besonderen Näherung her und wird bei besserer Näherung verschwinden. In den Brillouinschen Näherung ist er auch nicht vorhanden.

Ähnliches wird uns bei dreidimensionalen Gittern hexagonaler Symmetrie (hexagonale dichteste Kugelpackung und Graphitgitter) begegnen.

5. Symmetriecharaktere der Eigenfunktionen und Zusammenhang von Energiebändern. Erläuterung an den zweidimensionalen Gittern. Die allgemeine Anwort auf unsere Frage nach dem Zusammenhang von Energiebändern erhalten wir durch Betrachten der Symmetriecharaktere der Eigenfunktionen. Sie werden zunächst durch den Vektor $\mathfrak{k}$ in (1) bezeichnet, wobei zwischen verschiedenen $\mathfrak{k}$ notwendige Entartungen bestehen können. Wir wollen für das Folgende den Begriff Entartung etwas einengen, nämlich nur dann von Entartung sprechen, wenn zu gleicher Energie und zu gleichem $\mathfrak{k}$ mehrere unabhängige Eigenfunktionen gehören. Um die zu einem bestimmten $\mathfrak{k}$ gehörigen Symmetriecharaktere zu bilden, kann man etwa von einer zu diesem $\mathfrak{k}$ gehörigen Funktion der Form (1) ausgehen und alle Funktionen bilden, die durch Anwendung der Deckoperationen der Raumgruppe auf $\mathfrak{r}$ oder durch Übergang zum konjugiert komplexen daraus entstehen und zum gleichen (oder äquivalenten) $\mathfrak{k}$ gehören. Durch geeignetes Symmetrisieren oder Antisymmetrisieren dieser Funktionen (Bildung symmetrischer usw. Linearkombinationen) kann man feststellen, ob aus der Raumgruppe folgt, daß bestimmte dieser Funktionen notwendig verschieden sind. In diesem Fall gehören sie zu einem (in unserem engeren Sinne, d. h. für E und $\mathfrak{k}$) entarteten Symmetriecharakter. Es kann auch vor-

[1]) II, S. 330.

kommen, daß die Verschiedenheit der aus einem $u(\mathfrak{r})$ gebildeten Funktionen sich nicht aus der Raumgruppe folgern läßt; dann ist der Symmetriecharakter nicht entartet und eine darunter fallende Eigenfunktion höchstens zufällig entartet.

In dem Falle der notwendigen Entartung (für E und $\mathfrak{k}$) ist für ein bestimmtes $\mathfrak{k}$ die Energie in einem Energieband gleich der Energie in einem anderen Energieband. *An dem betrachteten $\mathfrak{k}$ hängen Energiebänder zusammen.*

Wir erläutern die Aufsuchung der Symmetriecharaktere von Eigenfunktionen, die zu den Raumgruppen der Kristallgitter gehören, an einigen Beispielen. Die zweidimensionalen Raumgruppen, die man in Analogie zum dreidimensionalen Sprachgebrauch zum rhombischen „Kristallsystem" zusammenfassen kann, sind in dem Schema der Fig. 3 zusammengestellt und auf Grund ihrer Periodizität und ihrer „Kristallklasse" gegliedert[1]).

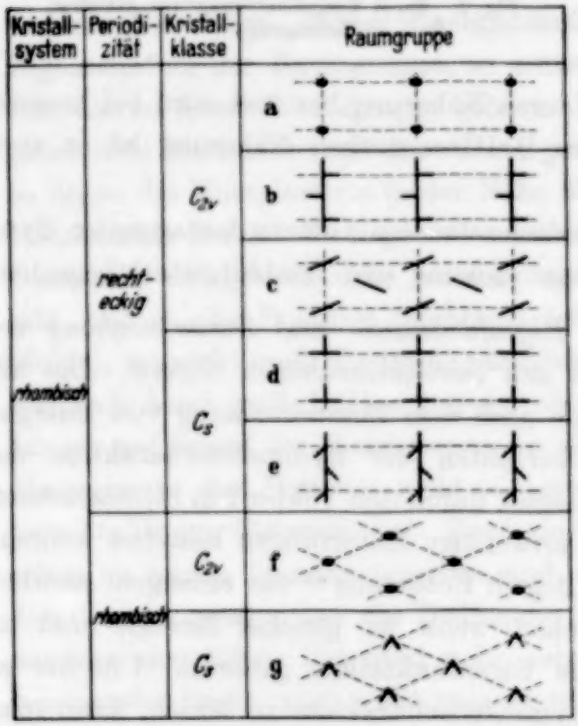


Fig. 3. Die Raumgruppen des zweidimensionalen „rhombischen" Kristallsystems.

Die mit a, d, f, g bezeichneten Raumgruppen erfüllen nicht die oben angegebene notwendige Bedingung für einen aus der Raumgruppe folgenden Zusammenhang von Bändern. Die Raumgruppen b und c geben in der Brillouinschen Näherung einen Bänderzusammenhang auf den Geraden $k_y = \pm 1/2\, b$ des reziproken Gitters, wo b die parallel zur y-Richtung liegende Seite des Fundamentalrechtecks von $V(x, y)$ ist. Die Raumgruppe c gibt in der Brillouinschen Näherung einen Zusammenhang auf den Geraden $k_x = \pm 1/2a$ und $k_y = \pm 1/2\, b$, wo a die andere Rechteckseite ist. Wir werden das gleiche aus den Symmetriecharakteren allgemein schließen.

[1]) Die zweidimensionalen Raumgruppen stehen z. B. bei A. Speiser, Theorie der Gruppen von endlicher Ordnung. Berlin 1927.

Wir betrachten die Raumgruppe e der Fig. 3. Wegen der Periodizität

$$V(x, y) = V(x + a, y) = V(x, y + b)$$

gilt für die Eigenfunktionen

$$u(x, y) = p(x, y)\, e^{2\pi i (kx + ly)},$$

wo die Komponenten des Wellenzahlvektors jetzt mit k und l bezeichnet sind und

$$p(x, y) = p(x + a, y) = p(x, y + b)$$

ist. Zum gleichen Eigenwert wie u gehört auch

$$u^*(x, y) = p^*(x, y)\, e^{2\pi i (-kx - ly)}.$$

Wegen der Gleitspiegelung

$$V(x, y) = V\left(-x, y + \frac{b}{2}\right)$$

gehören auch

$$e^{-i\pi bl} u\left(-x, y + \frac{b}{2}\right) = p\left(-x, y + \frac{b}{2}\right) e^{2\pi i (-kx + ly)},$$

$$e^{i\pi bl} u^*\left(-x, y + \frac{b}{2}\right) = p^*\left(-x, y + \frac{b}{2}\right) e^{2\pi i (kx - ly)}$$

zum gleichen Eigenwert. Im allgemeinen sind die vier Punkte

$$k, l, \quad -k, l, \quad k, -l, \quad -k, -l,$$

der $\mathfrak{k}$-Ebene nicht äquivalente Punkte des reziproken Gitters, zu jedem $\mathfrak{k}$ und E gehört dann nur eine Eigenfunktion; wir haben keinen Zusammenhang von Bändern. Es ist auch nicht möglich, der Eigenfunktion eine Form (1) zu geben, wo p außer der Periodizität noch besondere Symmetrieeigenschaften hat. Die Fälle, wo unter den vier genannten Punkten äquivalente sind, bedürfen besonderer Untersuchung. Der Fall $k = l = 0$, der Fall $k = 0$, $0 < l < 1/2\, b$ und der Fall $0 < k < 1/2\, a$, $l = 0$ gibt auch keinen Zusammenhang von Bändern, auf die Wiedergabe der Überlegung sei verzichtet, da schon in Brillouinscher Näherung kein Zusammenhang auftritt. Ausführlicher wollen wir $k = 1/2\, a$, $0 < l < 1/2\, b$ betrachten, wo auch in Brillouinscher Näherung kein Zusammenhang auftritt. Wir haben zum gleichen l und E:

$$p(x, y)\, e^{i\pi \frac{x}{a}}\, e^{2\pi i l y} = q(x, y)\, e^{2\pi i l y},$$

$$p\left(-x, y + \frac{b}{2}\right) e^{-i\pi \frac{x}{a}}\, e^{2\pi i l y} = q\left(-x, y + \frac{b}{2}\right) e^{2\pi i l y},$$

wo $q(x,y) = q(x, y+b) = -q(x+a, y)$ ist. Die Verschiedenheit der beiden Funktionen folgt hier nicht aus der Gittersymmetrie. Es lassen sich nämlich die Eigenfunktionen

$$\left[q(x,y) \pm q\left(-x, y+\frac{b}{2}\right)\right] e^{2\pi i l y}$$

bilden; aus jeder von ihnen läßt sich durch Anwendung der Deckoperationen des Gitters keine wesentlich andere bilden. Wenn eine Entartung vorliegt, so ist sie zufällig. Ohne zufällige Entartung ist von vornherein

$$q(x,y) = \pm q\left(-x, y+\frac{b}{2}\right).$$

Jetzt betrachten wir den wichtigen Fall $0 < k < 1/2\,a$, $l = 1/2\,b$. Zum gleichen E und k gehören

$$p(x,y)\, e^{i\pi\frac{y}{b}}\, e^{2\pi i k x} = r(x,y)\, e^{2\pi i k x},$$

$$p^*\left(-x, y+\frac{b}{2}\right) e^{-i\pi\frac{y}{b}}\, e^{2\pi i k x} = r^*\left(-x, y+\frac{b}{2}\right) e^{2\pi i k x},$$

wo $r(x,y) = r(x+a, y) = -r(x, y+b)$ ist. Diese beiden Funktionen sind aber notwendig verschieden; eine Linearkombination

$$r(x,y) + \alpha\, r^*\left(-x, y+\frac{b}{2}\right),$$

die bei Gleitspiegelung und Übergang zum konjugiert Komplexen im wesentlichen in sich überginge:

$$r^*\left(-x, y+\frac{b}{2}\right) + \alpha^*\, r(x, y+b) = \lambda\, r(x,y) + \lambda\,\alpha\, r^*\left(-x, y+\frac{b}{2}\right),$$

würde bedeuten $\lambda\alpha = 1$, $-\alpha^* = \lambda$, was unmöglich ist. Hier gehören also notwendig zwei Eigenfunktionen zum gleichen k, l und E, *es hängen* also *zwei Energiebänder auf der Geraden* $l = 1/2\,b$ *zusammen*. Für den Punkt $k = 0$, $l = 1/2\,b$ und den Punkt $k = 1/2\,a$, $l = 1/2\,b$, die gesondert betrachtet werden müssen, läßt sich das Gleiche zeigen. Der qualitative Verlauf ist in Fig. 4 dargestellt (e).

Der bei der Raumgruppe e der Fig. 3 auftretende Verlauf von $E(k, l)$ kann bei anderer Verwendung des Wortes „Energieband" auch als Durchsetzen zweier Energiebänder bezeichnet werden. Man könnte dann daran denken, eine andere Zählung von l einzuführen, so daß eines dieser Bänder wegfällt, es also keine zusammenhängenden Bänder mehr gibt. Dies würde bedeuten, daß in

$$u(x,y) = p(x,y)\, e^{2\pi i (kx + ly)}$$

k mit $k + 1/a$ und l mit $l + 2/b$ als äquivalent angesehen würde; die äquivalenten Punkte der k, l-Ebene wären dann nicht mehr das zur Periodizität von $V(\mathfrak{r})$ reziproke Gitter. Die beiden bisher zu $0 < k < 1/2\,a$, $l = 1/2\,b$ gehörigen Funktionen gehörten dann zu den beiden Punkten mit $l = 1/2\,b$ und $l = 3/2\,b$,

zu jedem Punkt nur eine. — Diese auf den ersten Blick vorteilhaft erscheinende neue Zählung ist aber doch unzweckmäßig; es gibt für die allgemeinen Punkte keine willkürfreie Unterscheidung zwischen l und $l + 1/b$; die Auswahlregel $\mathfrak{k}_2 = \mathfrak{k}_1 + \mathfrak{k}$ für Lichtabsorption (1, 2 zwei Zustände, $\mathfrak{k}$ Wellenvektor des Lichtes) ließe sich nicht aufrechterhalten; eine Verallgemeinerung dieser Zählung auf andere Gitter geht auch nicht ohne große Willkür.

Wir betrachten jetzt die Raumgruppe b der Fig. 3. Hier gehören die acht Funktionen

$$p(x, y)\, e^{2\pi i (k x + l y)}, \qquad p^*(x, y)\, e^{2\pi i (-k x - l y)},$$

$$p(x, -y)\, e^{2\pi i (k x - l y)}, \qquad p^*(x, -y)\, e^{2\pi i (-k x + l y)},$$

$$p\left(-x, y + \frac{b}{2}\right) e^{2\pi i (-k x + l y)}, \qquad p^*\left(-x, y + \frac{b}{2}\right) e^{2\pi i (k x - l y)},$$

$$p\left(-x, -y + \frac{b}{2}\right) e^{2\pi i (-k x - l y)}, \qquad p^*\left(-x, -y + \frac{b}{2}\right) e^{2\pi i (k x + l y)},$$

zum gleichen Eigenwert. Auch wenn keine der vier Punkte

$$k, l, \quad k, -l, \quad -k, l, \quad -k, -l$$

äquivalent sind, sind die Funktionen nicht alle notwendig verschieden. Aus der Funktion

$$\left[p(x, y) + e^{i\lambda}\, p^*\left(-x, -y + \frac{b}{2}\right)\right] e^{2\pi i (k x + l y)}$$

läßt sich nämlich durch Anwendung der Deckoperationen des Gitters oder Übergang zum konjugiert komplexen keine wesentlich neue Funktion mit gleichem k, l bilden. Es gibt also höchstens zufällige Entartungen, und es ist von vornherein

$$p^*\left(-x, -y + \frac{b}{2}\right) = e^{-i\lambda} \cdot p(x, y).$$

In den Fällen, wo unter den vier genannten Punkten äquivalente sind, kann man das gleiche zeigen wie bei der Raumgruppe e, nämlich Zusammenhang der Energiebänder bei $l = 1/2\, b$.

Wir betrachten jetzt die Raumgruppe c der Fig. 3. Zum gleichen Eigenwert gehören die acht Funktionen:

$$p(x, y)\, e^{2\pi i (k x + l y)}, \qquad p\left(x + \frac{a}{2}, -y + \frac{b}{2}\right) e^{2\pi i (k x - l y)},$$

$$p^*(-x, -y)\, e^{2\pi i (k x + l y)}, \qquad p^*\left(-x + \frac{a}{2}, y + \frac{b}{2}\right) e^{2\pi i (k x - l y)},$$

$$p(-x, -y)\, e^{2\pi i (-k x - l y)}, \qquad p\left(-x + \frac{a}{2}, y + \frac{b}{2}\right) e^{2\pi i (-k x + l y)},$$

$$p^*(x, y)\, e^{2\pi i (-k x - l y)}, \qquad p^*\left(x + \frac{a}{2}, -y + \frac{b}{2}\right) e^{2\pi i (-k x + l y)}.$$

Im Falle $k = 1/2\,a$, $0 < l < 1/2\,b$ gehören zum gleichen E und l:

$$q(x,y)\,e^{2\pi i l y}, \qquad q\left(-x+\frac{a}{2}, y+\frac{b}{2}\right)e^{2\pi i l y},$$

$$q^*(-x,-y)\,e^{2\pi i l y}, \qquad q^*\left(x+\frac{a}{2}, -y+\frac{b}{2}\right)e^{2\pi i l y},$$

wobei $q(x,y) = q(x, y+b) = -q(x+a, b)$ ist. Dabei sind die beiden ersten Funktionen und die beiden letzten Funktionen untereinander nicht notwendig verschieden. Aber alle vier können nicht wesentlich gleich sein. Eine Kombination

$$q(x,y)+\alpha\,q^*(-x,-y)+\beta\,q\left(-x+\frac{a}{2}, y+\frac{b}{2}\right)+\gamma\,q^*\left(x+\frac{a}{2}, -y+\frac{b}{2}\right)$$

wird nämlich nicht bei allen Deckoperationen in sich übergeführt, wie man leicht nachrechnet. Entsprechendes gilt natürlich auch für $0 < k < 1/2\,a$,

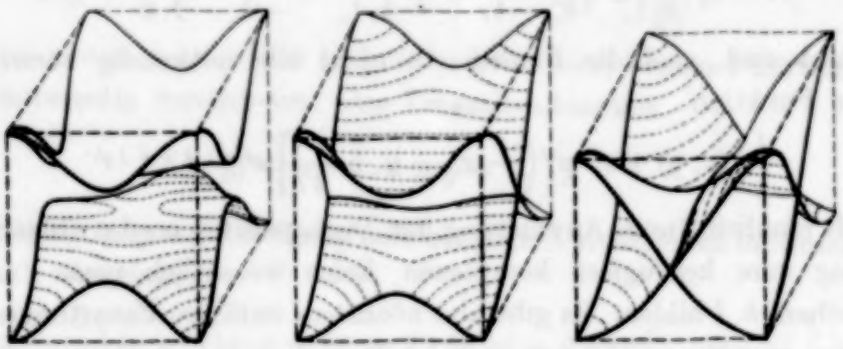


Fig. 4. $E(k,l)$ für die zweidimensionalen rechteckigen Raumgruppen.

$l = 1/2\,b$, wie man sich leicht überzeugt auch für $k = 0$, $l = 1/2\,b$ und $k = 1/2\,a$, $l = 0$. Im Punkte $k = 1/2\,a$, $l = 1/2\,b$ hängen auch zwei Bänder zusammen (nicht vier); man hat dazu die vier reellen Eigenfunktionen

$$v(x,y) \quad v(-x,-y) \quad v\left(-x+\frac{a}{2}, y+\frac{b}{2}\right) \quad v\left(x+\frac{a}{2}, -y+\frac{b}{2}\right)$$

mit der Eigenschaft $v(x,y) = -v(x+a, y) = -v(x, y+b)$ zu untersuchen und zu zeigen, daß zwei notwendig verschieden sind. Daß nicht mehr als zwei zusammenhängen, folgt auch daraus, daß zu dieser Raumgruppe Potentiale $V(\mathfrak{r})$ mit zwei tiefen Mulden gehören können.

Damit haben wir den qualitativen Verlauf von $E(k,l)$ bei den Gittern rechteckiger Translation erkannt. Fig. 4 gibt ihn für die verschiedenen Raumgruppen wieder.

Unter den 17 zweidimensionalen Raumgruppen gibt es außer den betrachteten nur noch eine mit Gleitspiegelachsen, die nicht schon im zugehörigen einfachen Translationsgitter enthalten sind, die quadratische Raumgruppe der Fig. 5. Die Untersuchung ist ähnlich der der Raumgruppe e der Fig. 3 und liefert das gleiche Ergebnis: Zusammenhang zweier Bänder auf den Geraden $k = 1/2\,a$ und $l = 1/2\,a$. Damit sind die zweidimensionalen

Fig. 5. Quadratische zweidimensionale Raumgruppe mit Gleitspiegelachsen.

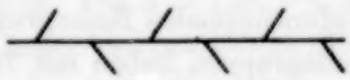


Fig. 6. Symmetrie des im Text betrachteten Potentials.

Raumgruppen erschöpfend behandelt. Wir erhalten *hier Übereinstimmung mit den schon in Brillouinscher Näherung auftretenden Ergebnissen.* Bei den dreidimensionalen Raumgruppen gilt das nicht durchweg.

Wir gehen noch kurz auf ein Potential mit nur einer primitiven Periode und einer gleichgerichteten Gleitspiegelung ein (Fig. 6). Es sei also

$$V(x, y) = V\left(x + \frac{a}{2}, -y\right) = V(x + a, y).$$

Die Eigenfunktionen haben die Form

$$u(x, y) = p(x, y)\, e^{2\pi i k x},$$

wo k und $k + 1/a$ äquivalent sind; zum gleichen E und k gehören

$$p(x, y)\, e^{2\pi i k x},$$

$$p\left(x + \frac{a}{2}, -y\right) e^{2\pi i k x}.$$

Da man aus

$$\left[p(x, y) \pm p\left(x + \frac{a}{2}, -y\right)\right] e^{2\pi i k x}$$

durch Anwendung der Deckoperationen keine wesentlich neuen Eigenfunktionen herstellen kann, gibt es keine notwendige Entartung[1]), und es ist (von zufälligen Entartungen abgesehen) von vornherein

$$p\left(x + \frac{a}{2}, -y\right) = \pm\, p(x, y),$$

d. h. die Eigenfunktion hat die Form

$$u(x, y) = q(x, y)\, e^{2\pi i \bar{k} x},$$

wo

$$q\left(x + \frac{a}{2}, -y\right) = q(x, y)$$

[1]) Macht man die Gruppe der Deckoperationen durch Einführung einer großen Periode" $x \to x + Ga$ endlich, so ist sie eine zyklische Gruppe.

ist und $\bar{k} = k$ oder $k = k + 1/a$ ist, also k erst mit $\bar{k} + 2/a$ äquivalent ist. Hier erscheint also eine nicht auf der Periodizität in x allein beruhende Zählung der Wellenzahl zweckmäßig. Mit $\bar{k}$ gibt es auch keinen Zusammenhang von Energiebändern, während mit k zwei Energiebänder in $k = 1/2\,a$ zusammenhängen. Auch die Auswahlregel für Übergänge unter Lichtemission oder -absorption ist bei der k-Zählung einfacher. Alles dieses läßt sich aber nicht bei den Gittern mit zwei oder drei primitiven Perioden durchführen, dort ist nur die k-Zählung willkürfrei.

6. Dreidimensionale Raumgruppen. Eine Übersicht über das Verhalten der dreidimensionalen Raumgruppen ist nicht so einfach zu geben. Von den 230 Raumgruppen haben nur 73 keine Gleitspiegelebenen, die nicht schon das einfache Translationsgitter hat, und keine Schraubenachsen[1]), bei den übrigen 157 besteht also Verdacht auf den Zusammenhang von Energiebändern.

Wir greifen die Raumgruppe O_h^7 des *Diamantgitters* heraus. Sie hat kubisch flächenzentrierte Periodizität; es ist also in rechtwinkligen Koordinaten

$$u = p\,(x, y, z)\, e^{2\pi i (kx + ly + mz)},$$

wo

$$p(x,y,z) = p\left(x + \frac{w}{2}, y + \frac{w}{2}, z\right) = p\left(x + \frac{w}{2}, y, z + \frac{w}{2}\right) = p\left(x, y + \frac{w}{2}, z + \frac{w}{2}\right)$$

ist. In der Brillouinschen Näherung fällt die Aufspaltung auf den Ebenen $k = 1/w$, $l = 1/w$ und $m = 1/w$ weg, die im einfach flächenzentrierten Gitter vorhanden sind; auf diesen Ebenen hängen in dieser Näherung zwei Bänder zusammen. Wir können uns auf diese Ebenen beschränken. Für Punkte der Geraden $k = 1/w$, $l = 0$, $0 < m < 1/w$ gehören zum gleichen E und m die acht Funktionen

$$q\,(x, y, z)\, e^{2\pi i m z}, \qquad q\left(\frac{w}{4} + x, \frac{w}{4} - y, \frac{w}{4} + z\right) e^{2\pi i m z},$$

$$q\,(-x, -y, z)\, e^{2\pi i m z}, \qquad q\left(\frac{w}{4} - x, \frac{w}{4} + y, \frac{w}{4} + z\right) e^{2\pi i m z},$$

$$q^*\,(x, -y, -z)\, e^{2\pi i m z}, \qquad q^*\left(\frac{w}{4} + x, \frac{w}{4} + y, \frac{w}{4} - z\right) e^{2\pi i m z},$$

$$q^*\,(-x, y, -z)\, e^{2\pi i m z}, \qquad q^*\left(\frac{w}{4} - x, \frac{w}{4} - y, \frac{w}{4} - z\right) e^{2\pi i m z},$$

[1]) Nach der Übersicht von P. P. Ewald in Handb. d. Phys., l. c.

wo

$$q(x,y,z) = q\left(x, \frac{w}{2} + y, \frac{w}{2} + z\right) = -q\left(\frac{w}{2} + x, y, \frac{w}{2} + z\right)$$

$$= -q\left(\frac{w}{2} + x, \frac{w}{2} + y, z\right)$$

ist. Der Versuch, daraus eine Linearkombination zu bilden, die bei allen Deckoperationen wesentlich in sich übergeht, scheitert; es gibt mindestens zwei Eigenfunktionen zu gleichem E und m. Für $k = 1/w$, $0 < k < 1/w$, $0 < m < 1/w$, $l \neq m$ jedoch gelingt es; es lassen sich nur vier zu gleichem E, l, m gehörige Funktionen bilden und die Linearkombinationen

$$q(x\,y\,z) \pm q^*(x, -y, -z)$$

$$+ e^{i\delta}\left[q^*\left(\frac{w}{4} - x, \frac{w}{4} - y, \frac{w}{4} - z\right) \pm q\left(\frac{w}{4} - x, \frac{w}{4} + y, \frac{w}{4} + z\right)\right]$$

geben bei allen Deckoperationen des Gitters nichts wesentlich Neues.

Wir erhalten Zusammenhang von zwei Bändern nur auf dem Geradenkreuz $k = 1/w$, $l = 0$ und $k = 0$, $l = 1/w$ und den entsprechenden Geradenkreuzen, also weniger als in der Brillouinschen Näherung. Daß außerhalb dieser Geradenkreuze kein Zusammenhang stattfindet, ließe sich auch aus dem Ergebnis einer Rechnung nach Slater[1]) schließen. Die Rechnung benutzt zwar Näherungen der Eigenfunktionen, die die Schrödinger-Gleichung nicht genau erfüllen; aber diese Funktionen haben die richtigen Symmetrieeigenschaften. Entartungen aus Symmetriegründen müßten also auch in dieser Rechnung auftreten. Sie liefert aber Zusammenhang von Bändern nur auf den genannten Geradenkreuzen.

Wir betrachten als zweites Beispiel die Raumgruppe D^4_{6h}, der die *hexagonale dichteste Kugelpackung* angehört. Die Gitterbasis muß in dieser Raumgruppe mindestens zwei Atome enthalten, es besteht also Verdacht auf Zusammenhang von zwei Bändern. In der Brillouinschen Näherung tritt der Zusammenhang auf den Flächen $m = \pm 1/2\,c$ [k, l, m wieder Komponenten von $\mathfrak{k}$; c ist Periode von $V(\mathfrak{r})$ in der Richtung der hexagonalen Achse].

Die Raumgruppe wird beschrieben durch die Periodizität

$$V(x,y,z) = V(x+a,y,z) = V\left(x + \frac{a}{2}, y + \frac{a}{2}\sqrt{3}, z\right) = V(x,y,z+c),$$

[1]) I. S. 201.

durch die Angabe der Drehungsachsen und Spiegelebenen und durch die Angabe einer Schraubung oder der Gleitspiegelung

$$V(x,y,z) = V\left(x, -y-\frac{a}{\sqrt{3}}, z+\frac{c}{2}\right) = V\left(-x, -y-\frac{a}{\sqrt{3}}, z+\frac{c}{2}\right).$$

Wir brauchen nur die Fälle $m = 1/2\,c$ zu untersuchen; die Eigenfunktion ist dann wegen der Periodizität

$$q(x,y,z)\,e^{2\pi i(kx+ly)},$$

wobei

$$q(x,y,z) = q(x+a,y,z) = q\left(x+\frac{a}{2}, y+\frac{a}{2}\sqrt{3}, z\right) = -q(x,y,z+c)$$

ist. Wählen wir k und l nicht gerade zufällig so, daß sie durch Anwendung von Deckoperationen der Raumgruppe auf die Eigenfunktion in äquivalente k und l übergehen, so gehören zu gleichem k, l und zu gleichem E die vier Eigenfunktionen

$$q(x,y,z)\,e^{2\pi i(kx+ly)}, \qquad q^*\left(-x, -y-\frac{a}{\sqrt{3}}, z+\frac{c}{2}\right)e^{2\pi i(kx+ly)},$$

$$q(x,y,-z)\,e^{2\pi i(kx+ly)}, \qquad q^*\left(-x, -y-\frac{a}{\sqrt{3}}, -z+\frac{c}{2}\right)e^{2\pi i(kx+ly)};$$

da wir in $\pm z$ symmetrisieren oder antisymmetrisieren können, brauchen wir nur

$$q(x,y,z) \quad \text{und} \quad q^*\left(-x, -y-\frac{a}{\sqrt{3}}, z+\frac{c}{2}\right)$$

zu betrachten. Wir haben einen Zusammenhang von zwei Bändern, wenn diese Funktionen notwendig verschieden sind. Dies sind sie, denn die Herstellung einer Funktion

$$q(x,y,z) + \alpha\, q^*\left(-x, -y-\frac{a}{\sqrt{3}}, z+\frac{c}{2}\right),$$

die bei Ausführung der Gleitspiegelung und Übergang zum konjugiert Komplexen im wesentlichen in sich selbst übergeht,

$$q^*\left(-x, -y-\frac{a}{\sqrt{3}}, z+\frac{c}{2}\right) + \alpha^*\, q(x,y\,z+c)$$
$$= \lambda\, q(x,y,z) + \lambda\alpha\, q^*\left(-x, -y-\frac{a}{\sqrt{3}}, z+\frac{c}{2}\right)$$

führt zu einem Widerspruch ($\lambda = -\alpha^*$, $\lambda\alpha = 1$). *Auf der Ebene $m = 1/2\,c$ des $\mathfrak{k}$-Raumes hängen also zwei Energiebänder zusammen.*

Zur gleichen Raumgruppe D^4_{6h} gehört auch das *Graphitgitter* und das (in der Natur anscheinend nicht vorkommende) *Elementgitter vom Wurtzittyp*. Letzteres entsteht aus dem Wurtzitgitter, wenn man die Atome gleich macht. Es hängen auch hier notwendig (d. h. in jeder Näherung) zwei Energiebänder zusammen, sie können vier Elektronen pro Gitterzelle aufnehmen; das ist aber jetzt ein Elektron pro Atom. Beim Elementgitter vom Wurtzittyp erhält man in der Blochschen Näherung und mit einer Rechnung nach Slater jedoch Zusammenhang von vier Bändern[1]). Von diesem Zusammenhang rührt aber nur der auf der Ebene $m = 1/2\,c$ von den Symmetrieeigenschaften her. Der übrige Zusammenhang wird bei besserer Näherung wegfallen; er ist auch in Brillouinscher Näherung nicht vorhanden.

In der Raumgruppe C^4_{6h} des *Wurtzits* erhalten wir ebenfalls notwendig Zusammenhang von zwei Bändern.

7. *Allgemeine Folgerungen.* Die qualitativen Folgerungen für die Termstruktur der Elektronen in einem Kristallgitter, die aus den Symmetrieeigenschaften (der Raumgruppe) des Gitters gezogen werden können, sind *im großen und ganzen die gleichen, wie sie in der Brillouinschen Näherung* (von deren quantitativer Seite abgesehen) *auftreten*. Sie sind aber *nicht immer genau* die gleichen. Man kann diese Folgerungen mit Vorteil benutzen, wenn man sich von der Termstruktur eines Gitters ein Bild machen will durch Interpolation zwischen leicht berechenbaren Grenzfällen (etwa Brillouinsche und Blochsche Näherung). Ohne Zuhilfenahme dieser anderen Rechnungen ist das allgemeine Bild sehr unbestimmt. So folgt aus unseren qualitativen Betrachtungen nur eine sehr allgemeine notwendige Bedingung dafür, daß ein Kristall ein Isolator ist: Wenn aus der Raumgruppe ein Zusammenhang von m Bändern folgt, so muß die Anzahl der Elektronen pro Gitterzelle ein Vielfaches von $2\,m$ sein. Bei Bravaisschen Gittern muß es also eine gerade Zahl von Elektronen pro Atom sein, bei anderen Gittern gleicher Raumgruppe eine gerade Zahl pro Gitterbasis. Beim Diamantgitter, bei der hexagonalen dichtesten Kugelpackung, beim Elementgitter vom Wurtzittyp und beim Graphitgitter muß es eine durch 4 teilbare Zahl pro Gitterbasis sein, bei Diamant und Kugelpackung also eine gerade Zahl pro Atom, beim Elementwurtzit und Graphit eine ganze Zahl pro Atom. Erfahrung und energetische Abschätzungen zeigen, daß diese Bedingung nicht hinreichend ist.

---

[1]) II, S. 344ff.

Die Unstetigkeit zwischen zwei nicht zusammenhängenden Energiebändern braucht nicht eine Lücke im Gebiet der möglichen Energiewerte zu sein, da die Bänder sich überlappen können. Aber auch in diesen Fällen wird die Unstetigkeit, wenn sie stark genug ist, Einfluß auf die Gesamtenergie des Kristalls haben, insofern nämlich die Besetzung von Zuständen oberhalb der Unstetigkeit durch Elektronen energetisch verhältnismäßig ungünstig ist[1]).

---

[1]) H. Jones, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 225, 1934 versucht unter diesem Gesichtspunkt eine Erklärung des Verhältnisses 21/13 der Zahl der Valenzelektronen zur Zahl der Atome in der Hume-Rotheryschen Regel für die sogenannte „γ-Phase" der Legierungen. Er betrachtet die Brillouinsche Näherung. Die Flächen des $\mathfrak{k}$-Raumes, die $\mathfrak{k} = 0$ umschließen und an denen die erste größere Unstetigkeit der Energie $E(\mathfrak{k})$ stattfindet, schließen ein Volumen ein, das 45 Zuständen pro Gitterzelle entspricht, also 90 Elektronen auf die 52 Atome der Zelle. Daß diese γ-Phase nicht bei 90, sondern bei 84 Elektronen auf 52 Atome auftritt, müßte dann damit zusammenhängen, daß am oberen Ende des betrachteten zusammenhängenden Energiegebietes die Zahl der Zustände pro E-Intervall schon ziemlich gering wird. Es muß wohl vorläufig dahingestellt bleiben, ob der Jonessche Erklärungsversuch etwas mit der Wirklichkeit zu tun hat. — Keine Erklärung gibt aber die Überlegung von U. Dehlinger, ZS. f. Phys. **94**, 231, 1935. Bei der hexagonalen Kugelpackung (ε-Phase) umfaßt das entsprechende Volumen des $\mathfrak{k}$-Raumes 1,746 Zustände pro Gitterzelle, also keine ganze Zahl. Das gibt Raum für 1,746 Elektronen pro Atom; die Hume-Rotherysche Verhältniszahl ist 7/4. Bei der Überlegung wird aber vergessen, daß die Energien am Rande dieses Volumens völlig stetig übergehen in Energien außerhalb dieses Volumens (bei der benutzten Brillouinschen Methode liegt die Fortsetzung an anderer Stelle). Sowohl in der Brillouinschen Näherung als auch in der allgemeinen Betrachtung der Raumgruppe enthält ein stetig zusammenhängender Zweig von $E(\mathfrak{k})$ eine ganze Anzahl (hier zwei) Zustände pro Gitterzelle.

Die durch Wechselwirkungskräfte bedingten Absorptionsspektra des Sauerstoffes.

1. Die Absorptionsbanden des (O_2-O_2)-Moleküls.

Von **H. Salow** in Berlin und **W. Steiner** in Cambridge.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Dezember 1935.)

Es werden die Wellenlängen der Maxima, die Bandenform und die Intensität der Absorption der Sauerstoffbanden zwischen 6299 und 3150 Å gemessen in ihrer Abhängigkeit vom Eigendruck zwischen 40 und 160 Atm. und vom Fremdgaszusatz bis zu 100 Atm. Während die Wellenlängen unverändert bleiben, nimmt der Logarithmus der durchgelassenen Lichtintensität mit dem *Quadrat* des Eigendrucks ab und ist unabhängig vom Fremdgaszusatz. Hieraus folgt, daß *zwei* und *notwendig* zwei O_2-Moleküle am Absorptionsakt beteiligt sind. Der Träger der genannten Spektren ist also ein (O_2-O_2)-Molekül bzw. Stoßpaar. Für diesen Träger werden molare Extinktionskoeffizienten berechnet. Schließlich wird der Zusammenhang dieser Ergebnisse mit der von Ellis und Kneser vorgeschlagenen Deutung der angegebenen Banden als Kombinationsbanden zwischen je einem Elektronenzustand zweier O_2-Moleküle erörtert.

1. Einleitung.

Molekularer Sauerstoff hat zwischen 12610 und 2000 Å mehrere Gruppen von Absorptionsspektren, die sowohl im komprimierten Gaszustand[1]), wie im flüssigen Zustand[2]), wie auch in der γ-Modifikation des festen Sauerstoffs[3]) beobachtet wurden. Da die Intensität der Absorption aller dieser Spektren mit zunehmender Dichte des Sauerstoffs sehr beträchtlich zunimmt, war zu erwarten, daß die Spektren zum Teil durch die Wechselwirkung der Sauerstoffmoleküle miteinander verursacht sind, wie sich bereits aus einigen Resultaten älterer Arbeiten vermuten ließ. Eine vollständige Deutung steht aber bisher noch aus. Daher haben wir die Untersuchung im komprimierten Gaszustand erneut aufgenommen unter Benutzung der folgenden Arbeitsmethode: Es wird gemessen:

a) Wellenlängen und Intensität der Absorption der Spektren in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration (dem Druck) des *eigenen* Gases.

b) Wellenlängen und Intensität der Absorption der Spektren in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration an verschiedenen zugesetzten *Fremdgasen*. Die so bestimmte Druckabhängigkeit von Wellenlängen und In-

---

[1]) G. D. Liveing u. J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **46**, 222, 1890. — [2]) M. Guillien, C. R. **198**, 1223, 1486, 1934; J. C. Mc Lennan, H. D. Smith, M. A. u. J. O. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada, Sekt. III, **24**, 65, 1930, dort auch ältere Literatur. — [3]) J. C. Mc Lennan, l. c. u. A. Prikhotko, M. Ruhemann u. A. Federitenko, Phys. ZS. d. Sowjetunion **7**, 410, 1935.

tensität gestattet dann Schlüsse über die Träger der verschiedenen Absorptionsspektra. Man hat mit den folgenden drei Möglichkeiten zu rechnen:

1. Gruppe: Der Logarithmus der durchgelassenen Lichtenergie nimmt proportional mit dem *Quadrat* der O_2-Konzentration ab und wird durch Fremdgaszusatz *nicht* beeinflußt; am Absorptionsakt nehmen *zwei* und *notwendig* zwei O_2-Moleküle teil, der Träger des Spektrums ist also ein Stoßpaar O_2–O_2 bzw. ein lose gebundenes Molekül (O_2–O_2).

2. Gruppe: Der Logarithmus der durchgelassenen Lichtenergie nimmt proportional mit dem *Quadrat* der O_2-Konzentration ab und *linear* mit der Fremdgaskonzentration, wenn die erstere konstant gehalten wird, bei gleichbleibender Struktur der Spektren; am Absorptionsakt nimmt also nur ein O_2-Molekül teil, der Träger ist daher ein Stoßpaar O_2–X bzw. ein van der Waalssches Molekül (O_2–X) (X = He, Ne, Ar, N_2, CO_2).

3. Gruppe: Der Logarithmus der durchgelassenen Lichtenergie nimmt *linear* mit der O_2-Konzentration ab und wird durch Fremdgaszusatz nicht merklich beeinflußt: die Absorption findet in einem nahezu ungestörten O_2-Molekül statt.

In der Tat ordnen sich alle Spektren in dieses Schema ein, wie wir in dieser und in zwei in Kürze folgenden Arbeiten zeigen werden[1]). Es sei noch bemerkt, daß diese Arbeiten Fortsetzung und Abschluß einer Untersuchung bilden, die der eine von uns zusammen mit Finkelnburg[2]) vor einigen Jahren begonnen hatte. Bei dieser Untersuchung wurde *nur* die unter a) angegebene Methode auf das ultraviolette Bandensystem zwischen 2900 und 2000 Å angewandt[3]). Es war daher dort noch nicht möglich, mit Sicherheit zu entscheiden, ob notwendig ein oder zwei O_2-Moleküle an der Absorption der betreffenden Banden beteiligt sind. Erst die

[1]) Für den gelegentlichen Hinweis auf die nachfolgenden Arbeiten zitieren wir sie mit II (die Absorption von van der Waalsschen Molekülen zwischen Sauerstoff und Fremdgasen) und III (die Druckabhängigkeit der Absorption in den atmosphärischen Sauerstoffbanden), die vorliegende mit I. Vergleiche auch H. Salow u. W. Steiner, Nature **134**, 463, 1934. — [2]) W. Finkelnburg u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **79**, 69, 1932. — [3]) Bei dieser Gelegenheit wurden von uns gemeinsam auch einige Vorversuche über die Absorption der nahen ultravioletten Banden angestellt, die darauf hinzudeuten schienen, daß ihre Absorption stärker als linear mit dem Druck zunimmt. Auf Grund dieses Befundes hat W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. **90**, 1, 1934 inzwischen vermutet, daß diese und die ähnlich aussehenden sichtbaren Banden einem O_4-Molekül zuzuschreiben sind. Diese Annahme wird aber erst zwingend durch das in dieser Arbeit vorgelegte experimentelle Material. Besonders im Hinblick auf das andere Verhalten der ultravioletten Banden ist der durch Fremdgaszusatz geführte Nachweis, daß notwendig zwei O_2-Moleküle an der Absorption beteiligt sind, unerläßlich.

Hinzunahme der unter b) genannten Methode des Fremdgaszusatzes, auf deren Wichtigkeit wir durch eine Beobachtung von Warburg[1]) über die absorptionsverstärkende Wirkung von N_2-Zusatz auf die ultravioletten Banden aufmerksam wurden, gestattet die vollständige und eindeutige Zuordnung der Banden zu bestimmten Trägern bzw. Prozessen.

Die vorliegenden Arbeiten sind gleichzeitig ein Beispiel dafür, in wie verschiedenartiger Weise die Wechselwirkung die Absorptionsverhältnisse selbst relativ einfacher Moleküle beeinflußt. Es ist zu erwarten, daß auch bei anderen zweiatomigen Molekülen ähnliche Effekte auftreten, doch liegen dort die etwa zu beobachtenden Spektren weniger günstig, sei es, daß sie im fernen Ultraviolett zu erwarten sind, oder durch die mit normaler Intensität auftretenden Spektren des einzelnen Moleküls überdeckt werden. Die Untersuchung weiterer Beispiele ist in Aussicht genommen, um von den speziellen Erfahrungen am O_2 auf experimentellem Wege zu allgemein gültigen Regeln für den Einfluß der Wechselwirkung zu kommen. Insbesondere ist es wichtig zu erfahren, ob die Bildung von $(O_2–O_2)$-Molekülen mit dem Paramagnetismus des O_2 zusammenhängt? Beim Schwefel z. B., der ebenfalls paramagnetisch ist, kommt es ja sogar zur Bildung von chemisch nachweisbaren, mehrfach molekularen Komplexen. Ob dabei auch ein $S_2–S_2$ auftritt, ist bisher nicht bekannt, ebenso sind die Absorptionsverhältnisse der höheren Komplexe ziemlich ungeklärt.

In der vorliegenden ersten Arbeit (I) beschäftigten wir uns mit den Spektren der ersten Gruppe, die zwischen 6299 und 3150 Å liegen.

2. Versuchsanordnung. Druckrohre.

Die für die Messungen verwandte Apparatur besaß Absorptionsrohre von folgender Art:

1. Ein Rohr von 21 cm Länge, Belastungsgrenze 1000 Atm.
2. Ein Rohr von 200 oder 240 cm Länge, Belastungsgrenze 200 Atm.
3. Zwei Rohre von 250 cm Länge, Belastungsgrenze 30 Atm.

Hochdruckventil, Druckrohre, Verbindungs- und Ansatzstücke und Fenster von Nr. 1 und 2 sind von Finkelnburg und Steiner[2]) (S. 72 bis 73) beschrieben. Die beiden anderen Rohre, die nur für niedrige Drucke bis zu 30 Atm. bestimmt waren, besaßen eine lichte Weite von 2 cm und wurden an den Enden mit planen, 5 mm dicken Quarzplatten verschlossen. Eine Überwurfmutter drückt die Quarzscheiben, die in Gummiringen lagern, auf die plangedrehten Rohrenden. Eine Messingfassung für die

[1]) E. Warburg, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1914, S. 832; 1915, S. 230. — [2]) W. Finkelnburg u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **79**, 69. 1932.

Quarzfenster mit zwei Zapfen, die in zwei eingefräßten Rinnen laufen, sorgt dafür, daß beim Anziehen der Überwurfmutter die Gummidichtung nicht verdreht wird[1]).

Wenn alle langen Rohre hintereinandergeschaltet wurden, stand ein Absorptionsweg von 740 cm zur Verfügung, in den bis zu 30 Atm. O_2 eingefüllt werden konnten (Fig. 1). Die Rohre wurden sehr stabil aufgehängt

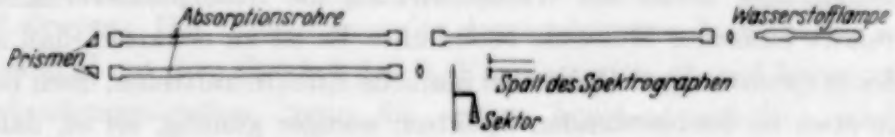


Fig. 1. Versuchsanordnung bei langen Lichtwegen.

und mit den Wänden des Raumes verstrebt, da manche Versuchsreihen einen Zeitraum von mehreren Tagen in Anspruch nahmen, währenddessen sich der Strahlengang nicht verschieben durfte.

Lichtquelle. Als Lichtquelle diente im Sichtbaren eine normale 100 Watt-Lampe mit mattierter Oberfläche. Um im Ultravioletten noch genügend Licht durch die kleine Öffnung des Rohres zu bekommen, wurde eine Wasserstofflampe gebaut mit hoher Belastungsgrenze (Fig. 2). Die ganze

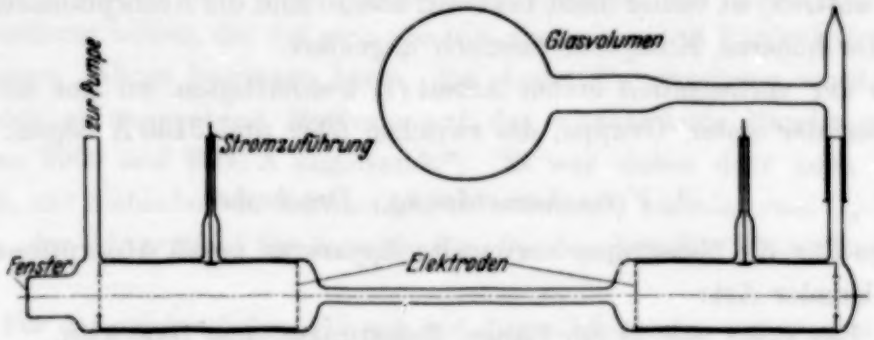


Fig. 2. Wasserstofflampe.

Lampe besteht aus Quarzglas, das von außen mit fließendem Wasser gekühlt wird. Die großen Elektroden aus Aluminiumblech liegen zur besseren Kühlung direkt an der Quarzwand an. Die Lampe brannte im Dauerbetrieb mit einer Leistung bis zu 2 kW, es flossen dann etwa 2 Amp. durch das Leuchtrohr. Bei quantitativen photometrischen Aufnahmen wurde besonders die Konstanz der Lichtquelle kontrolliert. Der Lampenstrom zeigte bei höherer Belastung unregelmäßige Schwankungen bis zu 1%,

[1]) Für weitere Einzelheiten vgl. Dissertation Salow, Berlin 1935, in der Teile der vorliegenden Arbeit enthalten sind.

meßbare Änderungen in der Schwärzung der Platte machten sich dadurch nicht bemerkbar.

Spektrograph und Meßmethode. Für die Aufnahmen standen folgende Spektrographen zur Verfügung: Im Sichtbaren ein kleiner Glasspektrograph von Schmidt und Haensch mit Rutherford-Prisma und ein Steinheil-3-Prismenapparat, dessen Dispersion bei 5000 Å 12 Å/mm betrug. Im ultravioletten Gebiet wurde mit einem Steinheil-Quarzspektrographen photographiert mit einer Dispersion von 9 Å/mm bei 2500 Å.

Im Sichtbaren wurden im allgemeinen mit der Agfa-Superpanplatte Aufnahmen gemacht. Auch Perutz-Grünsiegel und Agfa-Isochrom wurden benutzt. Für das Ultraviolette bewährte sich besonders die Lumiere-Opta-Platte.

Der Aufbau der Apparatur war der für quantitative Absorptionsaufnahmen übliche. Das Licht der Lichtquelle, durch eine Linse annähernd parallel gemacht, durchsetzt das Absorptionsrohr und wird durch eine weitere Sammellinse auf den Spalt des Spektrographen vereinigt. Um das bei langen Lichtwegen fast punktförmige Bild der Lichtquelle auf dem Spalt auseinanderzuziehen, wurde hinter die abbildende Linse noch eine Zylinderlinse gesetzt, deren Achse parallel zum Spalt stand. Im allgemeinen wurde mit einer Spaltbreite von 0,02 mm gearbeitet. Ein rotierender Sektor, der 1500 Umdrehungen in der Minute machte, konnte in den Strahlengang gestellt werden.

Zur quantitativen Bestimmung des Absorptionsverlaufs der O_2-Banden wurde eine photographisch-photometrische Methode benutzt. Nach einer Versuchsreihe von verschiedenen Sauerstoffdrucken, die alle mit gleichen Belichtungszeiten vorgenommen wurden, wurden mit leerem Gefäß Schwärzungsmarken mit dem rotierenden Sektor auf die photographische Platte gedruckt. Aus den Photometerkurven wurde nun für eine bestimmte Wellenlänge mit Hilfe der den Sektorstufen entsprechenden Schwärzungen ein Intensitätsschwärzungsdiagramm gezeichnet, an dem die Intensitätsschwächung einer beliebigen Ordinate durch graphische Interpolation abgelesen werden konnte. Sämtliche Aufnahmen wurden in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt photometriert. Um die konstante Empfindlichkeit des Photometers zu prüfen, wurden nach jeder Aufnahme zwei Stufen des Stufenkeiles registriert.

Die mit dieser Methode erreichbare Fehlergrenze beträgt wegen der ungleichmäßigen Schichtdicke der photographischen Platte für den einzelnen Meßpunkt etwa 5%, solange man im günstigen Schwärzungsbereich der Platte arbeitet, in dem die Schwärzung proportional dem Logarithmus

der auffallenden Intensität ist. Gerät man aber in den nicht mehr linearen Teil der Schwärzungskurve, in das Gebiet der Über- und Unterbelichtung, so können die Fehler leicht ein Vielfaches davon betragen. Es wurde deswegen die passende Belichtungszeit sorgfältig ermittelt und auf eine günstige Entwicklung der Platten geachtet.

Als Vergleichsquelle für die Wellenlängenbestimmung diente ein wassergekühlter Vakuumeisenbogen. Bei einem Druck von etwa 20 mm Hg brannte mit 3 Amp. ein etwa 1 cm langer ruhiger Bogen, dessen Mitte ausgeblendet wurde. Um Verschiebungen der Eisenlinien gegen die Absorptionslinien oder Banden durch verschiedenen Strahlengang im Spektrographen zu vermeiden, wurde der Eisenbogen durch das Absorptionsrohr hindurch photographiert. Das Eisen- und das Sauerstoffspektrum wurden durch geeignete Spaltblenden so übereinanderphotographiert, daß sich beide Spektren im mittleren Teil überdeckten. Da das Maximum der breiten Absorptionsbänder im Meßmikroskop nicht zuverlässig bestimmt werden kann, wurden solche Maxima stets photometriert. Das Eisenspektrum wurde darüberphotometriert, wobei zwei feine, an den Enden über beide Spektren geritzte Striche die Gewähr gaben, daß keine Verschiebung der Spektren gegeneinander stattgefunden hatte. So konnte die Meßgenauigkeit der breiten Bänder in einigen Fällen auf 1 Å Einheit gesteigert werden.

3. Versuchsergebnisse.

a) Wellenlängen. Im Jahre 1886 fand Janssen[1]) bei seiner Untersuchung des komprimierten Sauerstoffs mehrere breite Absorptionsbänder im Sichtbaren, die nicht im Absorptionsspektrum der Sonne nachweisbar waren. Er schloß daraus, daß die Absorption nicht dem Beerschen Gesetz folgen könne, und konnte auch *qualitativ* zeigen durch Variation von Weglänge und Druck, daß die Absorption mit dem Quadrat des Druckes ansteigt. Dieselben Banden und noch einige andere werden auch im flüssigen Sauerstoff beobachtet und sind dort von McLennan[2]), Ellis und Kneser[3]) und Guillien[2]) gemessen worden. Ellis und Kneser geben eine Deutung der Banden (vgl. diese Arbeit, Abschnitt 4d).

Es sollen im weiteren möglichst genaue Wellenlängen der Maxima dieser Banden gegeben werden, ferner soll die Eigendruckabsorption der Banden quantitativ verfolgt und der Einfluß von Fremdgas geprüft werden.

---

[1]) J. Janssen, C. R. **101**, 642, 1885; **102**, 1352, 1886; **106**, 1118, 1888; **108**, 1035, 1889. — [2]) M. Guillien, C. R. **198**, 1223, 1486, 1934; J. C. McLennan, H. D. Smith, M. A. u. J. O. Wilhelm, Trans. Roy. Soc. Canada, Sekt. III, **24**, 65, 1930, dort auch ältere Literatur. — [3]) J. W. Ellis u. H. O. Kneser, ZS. f. Phys. **86**, 583, 1933.

Tabelle 1.

α_m	Intensitäten flüssig Ellis u. Kneser	Wellenlänge Gas Steiner u. Salow	Wellenlänge Flüssigkeit Guillien	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Deutung nach Ellis u. Kneser
2,2	60	6299 ± 2	6290 ± 3	0	$^3\Sigma\,^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta\,{}^1\Delta$
3,2	75	5773 ± 2	5769 ± 3	1460	$+\ \omega$
0,19	25	5323 ± 2	5325 ± 3	1460	$+ 2\omega$
			4950 ± 2	1420	$- 3\omega$
			4632 ± (?)	1390	$+ 4\omega$
2,2	50	4770 ± 1	4773 ± 2	0	$^3\Sigma\,^3\Sigma \rightarrow {}^1\Delta\,{}^1\Sigma$
0,15	4	4464 ± 5	4472 ± 2	1400	$+\ \omega$
			4210 ± 2	1390	$+ 2\omega$
			3974 ± 2	1410	$+ 3\omega$
0,87	30	3803 ± 2	3808 ± 2	0	$^3\Sigma\,^3\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma\,{}^1\Sigma$
1,5	50	3607 ± 2	3612 ± 2	1430	$+\ \omega$
0,42	10	3436 ± 2		1380	$+ 2\omega$
0,063		3282 ± 3		1370	$+ 3\omega$
		3150 ± 6		1280	$+ 4\omega$

Die Banden bestehen aus einzelnen in drei Gruppen deutlich zusammengehörigen, breiten, völlig kontinuierlichen Absorptionsbändern im Sichtbaren und im nahen Ultraviolett. Die Lage des Maximums der Absorption ist in dem untersuchten Bereich *unabhängig* vom Druck. Alle Banden zeigen einen unsymmetrischen Bau, sie fallen nach langen Wellen steil ab und besitzen nach kurzen Wellen hin einen Ausläufer.

Zur Untersuchung der Banden wurde vornehmlich das 240 cm-Rohr benutzt, das bis 200 Atm. belastet werden konnte. Bei einer solchen Weglänge treten die starken Banden: 6299, 5773, 4770 Å bei 40 Atm. auf, die schwachen: 5323, 4464 Å bei 90 Atm. Zwischen 70 und 100 Atm. baut sich das Bandensystem

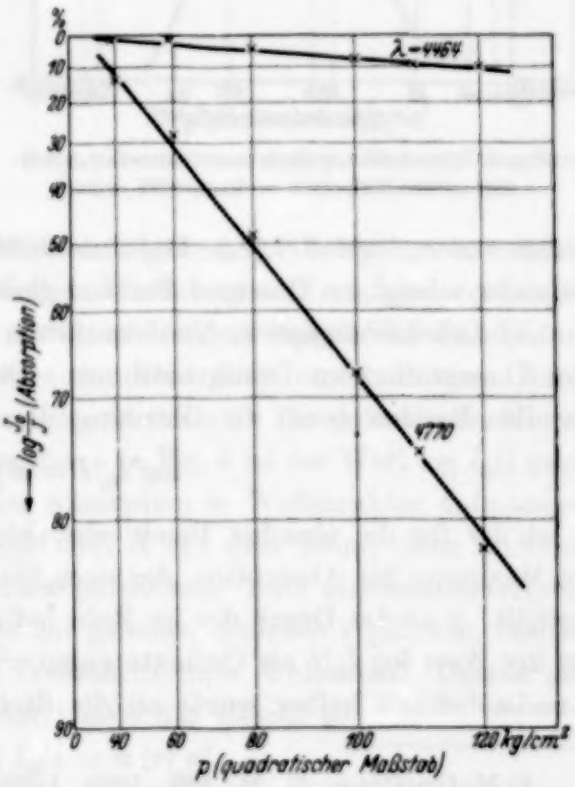


Fig. 3. Druckabhängigkeit der Sauerstoffabsorption in den Banden $\lambda = 4464$, 4770 Å.

im nahen Ultraviolett auf. Bei weiterem Druckanstieg vertiefen sich alle Banden sehr rasch. Die nach der oben beschriebenen Methode gewonnenen Wellenlängen sind in Tabelle 1 zusammengestellt, die außerdem die von Guillien[1]) gemessenen Wellenlängen für den flüssigen Sauerstoff enthält. Es ergeben sich zu einem Teil Abweichungen, die außerhalb der angegebenen Fehlergrenze liegen. Eine Systematik ist in den Abweichungen nicht erkennbar.

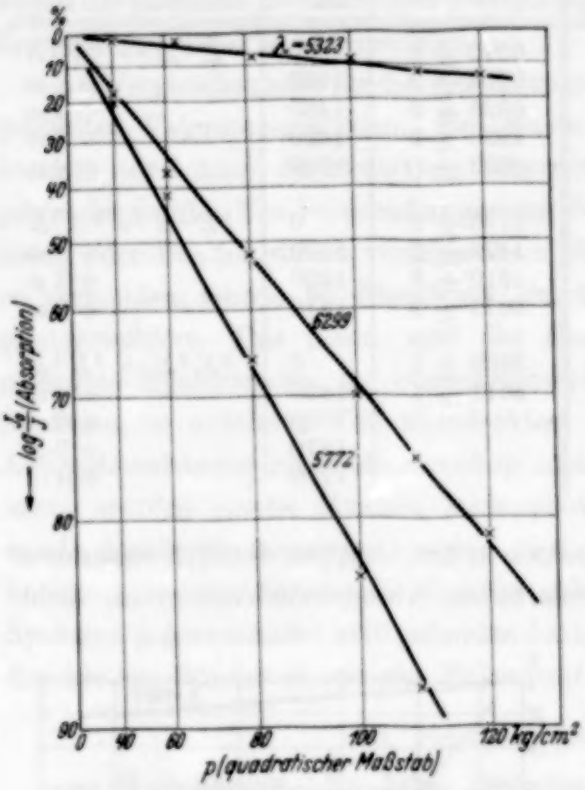


Fig. 4. Druckabhängigkeit der Sauerstoffabsorption in den Banden $\lambda = 5323$, 5772, 6299 Å.

Zur Deutung der Termbezeichnung nach Ellis und Kneser, vgl. S. 157, $\Delta\nu$ ist der Abstand der Maxima innerhalb der in der Tabelle unterschiedenen drei Gruppen von Banden. Sein Wert stimmt ungefähr mit dem Schwingungsquant des $^1\Sigma$-Terms, 1415 cm^{-1}, von O_2 überein. Die molaren Extinktionskoeffizienten α_m geben ein quantitatives Bild der Absorptionsstärke. (Definition von α_m auf S. 149.) Das Intensitätsverhältnis der Banden untereinander scheint im flüssigen Zustand gleich dem im gasförmigen zu sein.

b) Druckabhängigkeit. Von sämtlichen Banden wurde die Abhängigkeit der Absorption vom Druck bestimmt. Der Absorptionsverlauf läßt sich in allen Banden durch die Gleichung darstellen:

$$\log I_0/I = \alpha\, p^2. \qquad (1)$$

α ist der für die einzelne Bande charakteristische Absorptionskoeffizient im Maximum der Absorption, der noch die konstante Weglänge als Faktor enthält. p ist der Druck des im Rohr befindlichen O_2. In den Fig. 3, 4, 5 ist der Wert $\log I_0/I$ als Ordinate gegen p^2 als Abszisse aufgetragen. [Der Anschaulichkeit halber wurde an die Stelle, die der durchgelassenen In-

[1]) M. Guillien, C. R. **198**, 1223, 1486, 1934; J. C. Mc Lennan, H. D. Smith, M. A. u. J. O. Wilhelm, Trans. Roy. Canada, Sekt. III, **24**, 65, 1930, dort auch ältere Literatur.

tensität I entspricht, gleich die prozentische Absorption A angeschrieben, die definiert ist durch $A = (I_0 - I)/I_0 \cdot 100$.] Man erkennt ohne weiteres, daß sich in ihnen der Absorptionsverlauf durch eine gerade Linie wiedergeben läßt. Innerhalb der Meßfehler ist also das quadratische Gesetz bei allen Banden erfüllt.

c) Fremdgaseinfluß. Es wurden zu verschiedenen Sauerstoffdrucken einmal 100 Atm. N_2, in einer anderen Versuchsreihe 40 Atm. CO_2 hinzugefügt. Dabei zeigte sich eine geringfügige Erhöhung der Bandenabsorption um etwa 10%, auch in den Gebieten zwischen den Banden, die offenbar durch vermehrte Streuung am dichteren Gase hervorgerufen waren. Form und Lage der Banden wurden in nichts beeinflußt. Da die Absorptionserhöhung in den Banden nicht über das Maß der allgemeinen Absorptionsvermehrung hinausging, so ist kein spezifischer Einfluß von Fremdgas vorhanden.

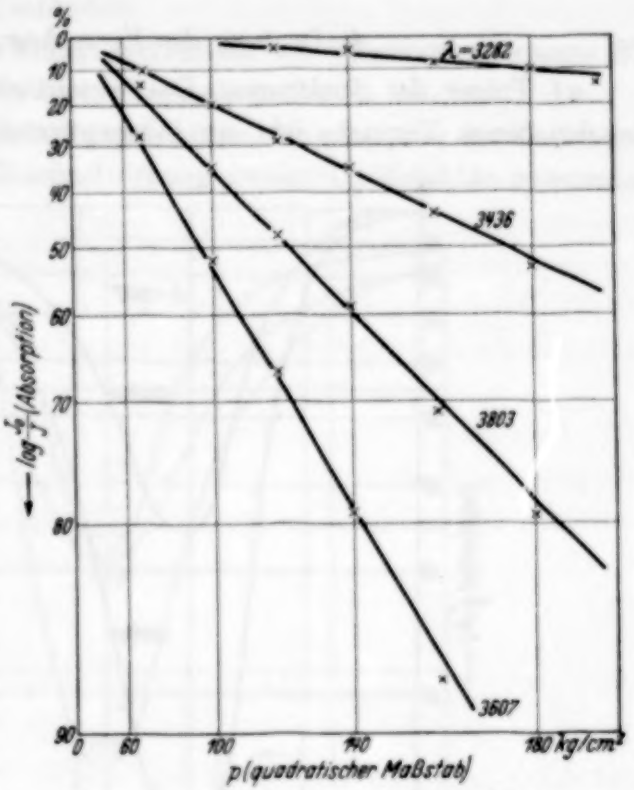


Fig. 5. Druckabhängigkeit der Sauerstoffabsorption in den Banden λ = 3803, 3607, 3436, 3282 Å.

d) Bandenform. Für die stärksten Banden konnte die Bandenform gemessen werden. Es wurde dazu die Absorption innerhalb einer Bande in Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmt. Die gefundenen Kurven sind in den Fig. 6, 7, 8 wiedergegeben. In Fig. 6 ist der Wert $\log I_0/I$ gegen den Abstand vom Maximum der Absorption in Wellenzahlen aufgetragen. Man erkennt, wie sich die Bande 3607 Å mit dem Druck ohne Änderung der Form oder Lage ihres Maximums entwickelt. Zwei übereinanderliegende Punkte der beiden Kurven, die zur gleichen Abszisse ν gehören, besitzen überall das annähernd gleiche Verhältnis ihrer Ordinaten. Daraus geht hervor, daß für jeden Punkt der Bande das Gesetz gilt:

$$\log I_0/I = \alpha\,(\nu)\,p^2,$$

in dem α nur von ν und nicht von p abhängig ist. In den Fig. 7 und 8 ist der molare Absorptionskoeffizient α_m (Definition auf S. 149) als Funktion

von ν aufgetragen. Die Unsymmetrie der Banden tritt deutlich hervor. Die absolute Meßgenauigkeit ist in den Ausläufern der Banden gering. Sie beträgt etwa nur 20%.

4. Deutung der Versuchsergebnisse.

a) Träger des Spektrums. Das wesentliche Resultat der vorstehend beschriebenen Versuche ist: am Absorptionsakt sind *zwei* und *notwendig*

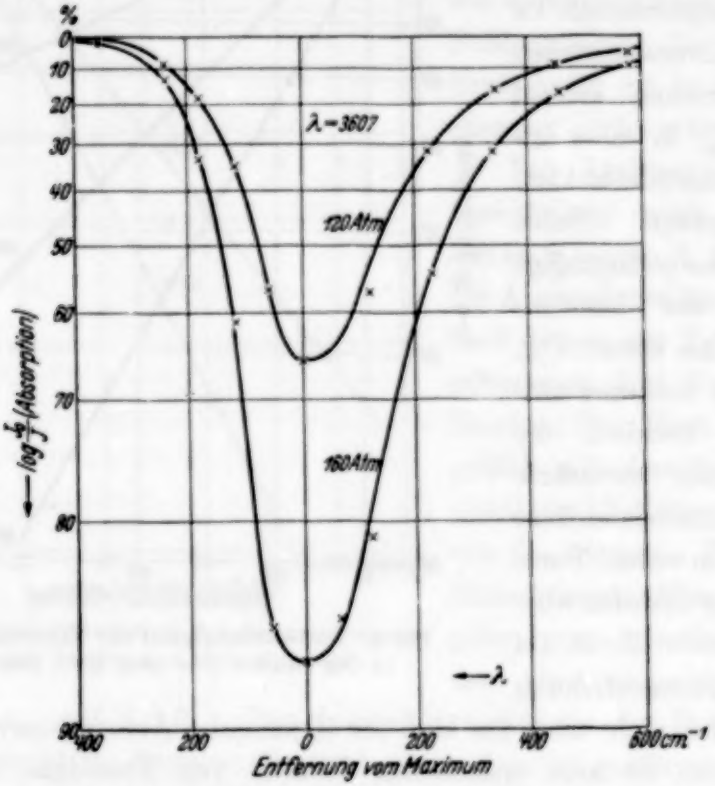


Fig. 6. Bandenform bei verschiedenem Druck. $\lambda = 3607$ Å.

zwei O_2-Moleküle beteiligt. Der Träger der angegebenen Absorptionsspektren ist also ein $(O_2–O_2)$-Molekül, oder zwei O_2-Moleküle während der Dauer ihrer Wechselwirkung (Stoßpaar).

Der Unterschied zwischen $(O_2–O_2)$-Molekül und Stoßpaar läßt sich wellenmechanisch leicht verständlich machen. Ist ψ die Wellenfunktion des gesamten Gebildes O_2--O_2, so läßt sich für die Schwingung der beiden O_2-Moleküle gegeneinander eine Wellenfunktion $\varphi(r)_{osc}$ abspalten, die eine Funktion des Abstandes r beider Moleküle allein ist. Für diese Funktion gilt die Schrödingersche Gleichung

$$\Delta \varphi_{osc} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2}(E - V(r))\varphi_{osc} = 0, \qquad (2)$$

in der $V(r)$ die Wechselwirkungsenergie der beiden O_2-Moleküle bedeutet. Die Gleichung hat zwei verschiedene Arten von Lösungen:

1. Mit diskontinuierlichen Werten für die Schwingungsenergie E, diese entsprechen *Molekül*-Zuständen.

2. Mit kontinuierlichen Energiewerten für die Schwingungsenergie E, die den Zuständen des *Stoßpaares* entsprechen.

Nimmt man noch die Erfahrungen hinzu, die man aus der Zustandsgleichung von O_2 für die Wechselwirkung zweier O_2-Moleküle gewonnen

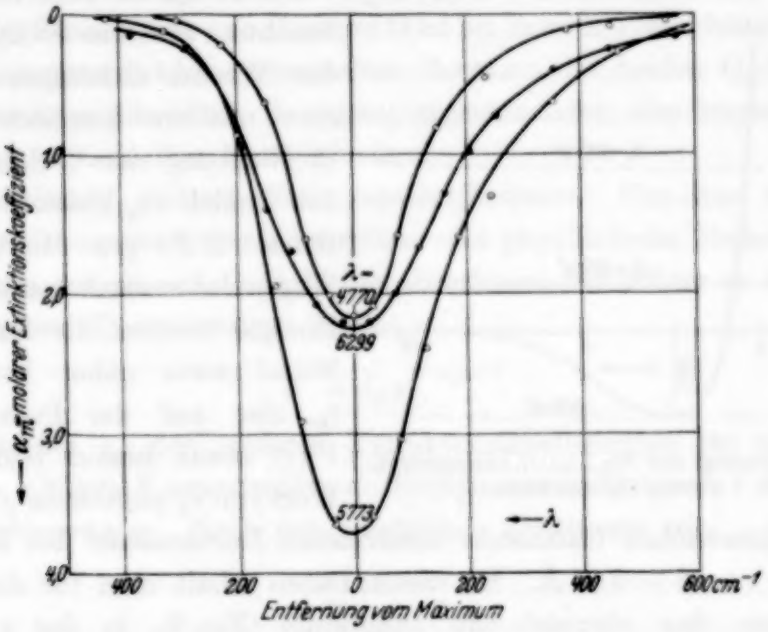


Fig. 7. Bandenform, Abhängigkeit des molaren Extinktionskoeffizienten von ν für $\lambda = 6299, 5773, 4779$ Å.

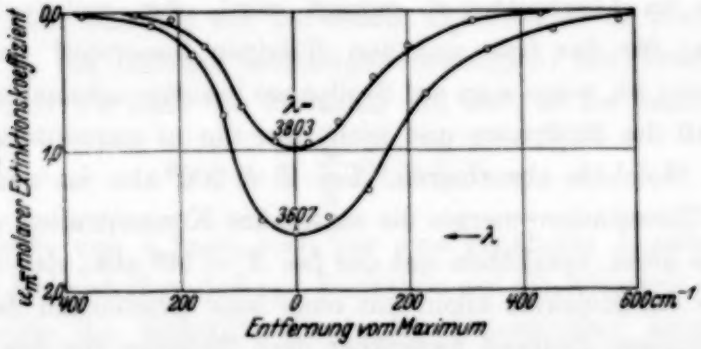


Fig. 8. Abhängigkeit des molaren Extinktionskoeffizienten von ν für $\lambda = 3803, 3607$ Å.

hat, so kann man sich ein ziemlich deutliches Bild machen über den Grundzustand des Trägers, aus dem heraus die Absorption unserer Spektren

erfolgt. Der zweite Virialkoeffizient weist für O_2 trotz seines Paramagnetismus keine Besonderheiten auf gegenüber anderen normalen Gasen, wie Ne, Ar, N_2 und CO_2. Die Wechselwirkungskräfte sind also van der Waalssche Kräfte. Sie sind von Wohl[1]) auf Grund der Londonschen Theorie[2]) für O_2 abgeschätzt worden. Er erhält für die maximale van der Waalssche Anziehung $V(r_{max}) = 360$ cal im Abstand $r_{max} = 3{,}5$ Å, ein Wert, der gemessen an den Kräften, die das einzelne O_2-Molekül zusammenhalten, sehr klein ist. Der Abstand r_0, bei dem bei weiterer Annäherung der Moleküle das Potential wieder 0 wird, ergibt sich zu 3,2 Å. Man hat noch zu beachten, daß das Stoßpaar außer der Wechselwirkungsenergie $V(r)$ eine mittlere kinetische Energie in Richtung der Verbindungslinie der beiden O_2-Moleküle von der Größe RT pro Mol[3]) besitzt. Wegen der zusätzlichen kinetischen Energie werden die Moleküle im Mittel etwas näher kommen als r_0, also auf der Potentialkurve $V(r)$ etwas hinauf laufen. Der Wert von r_0 paßt dann gut zu dem aus der kinetischen Gastheorie berechneten Durchmesser des Sauerstoffmoleküls von $d = 2{,}96$ Å. Mit diesen Daten erhält man für die Energieverhältnisse das obenstehende Diagramm (Fig. 9), in das außer $V(r)$ die mittlere Gesamtenergie H_1 für ein Stoßpaar bei $T = 300^0$, und H_2 bei $T = 90^0$ abs. eingezeichnet ist.

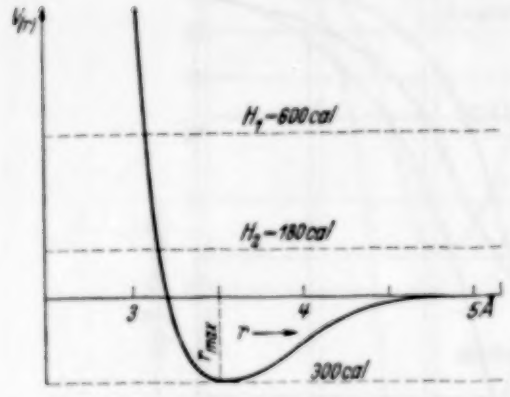


Fig. 9. Verlauf der Wechselwirkungsenergie zweier O_2-Moleküle.

Da, wie im Abschnitt 4 c) gezeigt wird, der molare Extinktionskoeffizient α_m für das Gas und den flüssigen Sauerstoff von derselben Größenordnung ist, wenn man auf Stoßpaare bezieht, nehmen wir versuchsweise an, daß die Stoßpaare und nicht nur die in gequanteltem Zustand befindlichen Moleküle absorbieren. Bei $T = 300^0$ abs. ist nämlich wegen der kleinen Dissoziationsenergie die stationäre Konzentration an $(O_2{-}O_2)$-Molekülen so klein, verglichen mit der bei $T = 90^0$ abs., daß man bei der Bezugnahme auf Moleküle allein mit einer sehr erheblichen Zunahme von α_m im gasförmigen Zustand gegenüber dem flüssigen für das Molekül zu rechnen hätte, was sehr unwahrscheinlich ist. Die Berechnung, bezogen

[1]) K. Wohl, ZS. f. phys. Chem. (B) **14**, 36, 1932. — [2]) F. London, ebenda **11**, 222, 1930. — [3]) R. C. Tolman, Statistical mechanics, S. 268—269, New York 1927.

auf Stoßpaare, liefert überhaupt stets den *kleinstmöglichen* Wert für α_m. Da aber die Wechselwirkung zwischen zwei O_2-Molekülen schwach ist, ist auch für einen Absorptionsprozeß, an dem zwei O_2-Moleküle gleichzeitig teilnehmen, der also durch diese schwache Kopplung zwischen den Molekülen mitbedingt ist, ein sehr kleiner Extinktionskoeffizient zu erwarten. Die Natur des Absorptionsprozesses scheint uns daher die Berechnung der Absorption auf ein Stoßpaar besonders eindringlich nahezulegen. Die Absorption erfolgt daher aus einem Energiezustand, der sich zusammensetzt aus den Elektronengrundzuständen $^3\Sigma_g^-$ der beiden nicht schwingenden O_2-Moleküle (Schwingung von O gegen O ist bei unserer Versuchstemperatur noch nicht angeregt), der gequantelten Rotation der beiden O_2-Moleküle und ihrer *nicht* gequantelten Bewegung gegeneinander, also insgesamt aus einem nicht gequantelten Energiezustand.

b) Berechnung molarer Extinktionskoeffizienten. Um den nach (1) berechneten Intensitäten der Absorption eine physikalische Bedeutung zu geben, haben wir sie auf die Zahl der absorbierenden Träger zu beziehen, d. h. wir haben (1) zu ersetzen durch:

$$J = J_0 e^{-\alpha_m c \cdot l}. \tag{3}$$

Hierin bedeuten α_m den molaren Extinktionskoeffizienten für das Stoßpaar, c die mittlere Konzentration an Stoßpaaren in Mol/cm³, l die Länge des Absorptionsweges. Nach der kinetischen Gastheorie ist:

$$c = \frac{Z}{N_L} \cdot \tau. \tag{4}$$

Z istdie Zahl der Stöße pro cm³ zwischen zwei Sauerstoffmolekülen, N_L die Loschmidtsche Zahl, τ die mittlere Lebensdauer des Stoßpaares, d. h. die mittlere Zeit, während der die beiden O_2-Moleküle in Wechselwirkung stehen. Ist $\bar{v}_r$ die mittlere Relativgeschwindigkeit der Moleküle gegeneinander und N die Zahl der Moleküle pro cm³, so hat man[1])

$$Z = \frac{\pi}{2} N^2 d^2 \bar{v}_r. \tag{5}$$

Über die Größe von τ kann man nur eine genäherte Annahme machen. Zunächst ist festzustellen, daß mit Rücksicht auf die Kleinheit der Wechselwirkungsenergie die Moleküle durch das Potentialfeld keine merkliche Erhöhung ihrer kinetischen Energie über die mittlere thermische Energie hinaus erhalten[2]). Die Moleküle laufen dann während der Dauer ihrer

[1]) K. F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Gase. — [2]) W. Steiner, ZS. f. phys. Chem. (B) **15**, 261, 1932.

Wechselwirkung ungefähr mit einer Geschwindigkeit, die ihrer mittleren thermischen Energie entspricht. Man kann dann für τ eine von Tolman[1]) angegebene Formel benutzen:

$$\tau = \frac{4\delta}{\bar{v}_r}, \tag{6}$$

in der δ den linearen Abstand der beiden Moleküle bedeutet, innerhalb dessen eine Wechselwirkung statthat. Die Audsehnung der Wechselwirkungssphäre wird bestimmt durch die Reichweite der Wechselwirkungskräfte. Dieser Bereich läßt sich für die quantenmechanische van der Waalssche Wechselwirkung mit ziemlicher Genauigkeit aus dem Diagramm Fig. 9 abschätzen. Aus den Wohlschen Berechnungen kann man entnehmen, daß für einen Abstand von etwa 1 Å von r_{max} die Wechselwirkung ungefähr weniger als 10% des Maximalwertes beträgt. Man erhält also eine brauchbare Abschätzung, wenn man $\delta = 1{,}5$ Å $\sim \frac{1}{2} d$ setzt. Dann wird:

$$\tau = \frac{2d}{\bar{v}_r} \tag{7}$$

und

$$c = \frac{\pi}{N_L} \cdot N^2 \cdot d^3 \tag{8}$$

und schließlich

$$\alpha_m = \log \frac{J_0}{J} \frac{N_L}{\pi N^2 d^3 l} \cdot \tag{9}$$

Aus den Versuchen erhält man die experimentellen Absorptionskoeffizienten α nach Gleichung (1). Als Umrechnungsgleichung für die α_m findet man:

$$\alpha_m = \frac{N_L p^2}{\pi N^2 d^3 l} \cdot \alpha. \tag{10}$$

Da p/N gleich Molvolumen V durch N_L ist, wird schließlich für $l = 240$ cm und $d = 2{,}96$ Å

$$\alpha_m = \frac{V}{\pi N_L d^3 l} \cdot \alpha = 4{,}24 \cdot 10^4 \cdot \alpha. \tag{11}$$

Die so erhaltenen Werte von α_m (Tabelle 1) enthalten natürlich die Annahme, daß die Wechselwirkung, die eine Absorption ermöglicht, an der *zwei* O_2-Moleküle beteiligt sind, wenigstens *größenordnungsmäßig* auf dieselbe Entfernung wirksam ist wie die van der Waalssche Wechselwirkung. Man bleibt mit dieser Voraussetzung, auf die ausdrücklich hingewiesen werden soll, innerhalb dessen, was man gegenwärtig über derartige Wechsel-

[1]) R. C. Tolman, l. c. S. 246.

wirkungen sagen kann. Wohl[1]) hat gezeigt, daß für O_2 die Zustandsdaten weniger gut durch die Slater-Kirkwoodsche Nährungsformel[2]) für die van der Waalsschen Kräfte beschrieben werden als durch die Londonsche, während im allgemeinen die erstere überlegen ist. Wohl bringt diesen Umstand bereits im Zusammenhang mit dem ungesättigten Charakter des O_2-Moleküls (d. h. seinem Paramagnetismus). Vielleicht darf man diese Abweichung von der Slater-Kirkwoodschen Formel wirklich mit dem Auftreten einer besonderen Wechselwirkung neben der van der Waalsschen in Verbindung bringen, die die von uns beobachtete gleichzeitige Absorption in zwei O_2-Molekülen verursacht. Außer diesem Hinweis möchten wir auf jede verfeinerte Betrachtung verzichten. Sie würde eine genauere quantenmechanische Störungsrechnung verlangen, die zur Zeit wohl kaum durchführbar sein dürfte.

Mit Rücksicht auf diese Betrachtung liefern aber unsere α_m-Werte wenigstens doch *größenordnungsmäßig* ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit vom Grundzustand ${}^3\Sigma_g^- {}^3\Sigma_g^-$ des Stoßpaares zu höheren Anregungszuständen. Es ist von Interesse, diese Werte mit entsprechenden Werten beim normalen O_2-Molekül zu vergleichen, für die die Natur des Überganges bekannt ist. α_m ist für das Maximum unserer Banden von derselben Größenordnung wie das Maximum von α_m für die atmosphärische Sauerstoffbande 7620 Å (Übergang von $v'' = 0 \to v' = 0$; vgl. die dritte Arbeit). Diese ist nach van Vleck[3]) ein ${}^1\Sigma_g^+ - {}^3\Sigma_g^-$-Übergang, eine magnetische Dipolstrahlung in einem Interkombinationssystem. Der Intensität ihrer Absorption wird eine Lebensdauer des oberen Zustandes von ungefähr 10^2 sec zugeordnet (10^4 für die Interkombination $\cdot 10^{-2}$ für die magnetische Dipolstrahlung). Da nun weiter gilt:

$$\frac{\text{Übergangswahrscheinlichkeit von magnetischer Dipolstrahlung}}{\text{Übergangswahrscheinlichkeit von Quadrupolstrahlung}} \sim 10^3/1,$$

kommen wir zu dem folgenden Vergleich: es entspricht die Größenordnung unserer α_m-Werte einer Quadrupolstrahlung zwischen nicht verbotenen Übergängen eines zweiatomigen Moleküls, oder einer magnetischen Dipolstrahlung eines Interkombinationssystems. Es sei noch erwähnt, daß von Ladenburg und Voorhis[4]) für die Runge-Schumann-Banden von O_2, die dem normalen Dipolübergang ${}^3\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$ entsprechen, im Maximum $\alpha_m = 4{,}8 \cdot 10^6$

[1]) K. Wohl, l. c. — [2]) J. C. Slater u. J. G. Kirkwood, Phys. Rev. (2) **37**, 682, 1931. — [3]) J. H. van Vleck, Astrophys. Journ. **80**, 161, 1934. — [4]) R. Ladenburg, C. C. van Voorhis u. J. C. Boya, Phys. Rev. (2). **43**, 315, 1932.

finden, woraus man unter Berücksichtigung der anderen spektralen Ausdehnung dieses Spektrums die Lebensdauer seines oberen Zustandes zu etwa 10^{-7} sec abschätzen kann, wie es für die Dipolstrahlung zu erwarten ist.

c) Verhalten des flüssigen und festen Sauerstoffs, Deutung der Bandenform. In der Tabelle 2 sind noch einmal die Wellenlängen der Maxima der Banden für Gas und Flüssigkeit zusammengestellt und durch die entsprechenden Werte für die γ-Modifikation des festen Sauerstoffs, die inzwischen von Prikhotko, Ruhemann und Federitenko[1]) gemessen wurden, vervollständigt. Es sei bemerkt, daß die letzeren denselben Spektrographen benutzt haben wie wir.

Tabelle 2

Fest 52° abs. γ-Modifikation	Flüssig	Gas	Verschiebung flüssig/fest in cm^{-1}
1. Gruppe:			
6330,1	6290 ± 3	6299 ± 2	-100
5759,7	5769 ± 3	5773 ± 2	-78
5341,8	5325 ± 3	5323 ± 3	-60
2. Gruppe:			
4770,9	4773 ± 2	4770 ± 1	—
4473	4472 ± 2	4464 ± 5	—
3. Gruppe:			
3816,0	3808 ± 2	3803 ± 2	-55
3619,5	3612 ± 2	3607 ± 2	-54
3446,7	—	3436 ± 2	-85?

Der Gang der Intensitäten der Maxima von Bande zu Bande ist für den festen Zustand ganz ähnlich, wie für Flüssigkeiten und Gas (vgl. Tabelle 1). Abgesehen von den schon erwähnten kleinen unsystematischen Abweichungen ist beim Übergang vom Gas zur Flüssigkeit keine Verschiebung der Lage der Maxima festzustellen. Im festen Sauerstoff dagegen scheint wenigstens für die erste und dritte Gruppe eine deutliche Verschiebung nach längeren Wellen stattzufinden. (Auf die komplizierten Verhältnisse bei der β- und α-Modifikation des festen Sauerstoffs gehen wir hier nicht ein.)

Zum Vergleich der *Intensität der Absorption von Flüssigkeit und Gas* berechnen wir versuchsweise für die Flüssigkeit einen molaren Extinktionskoeffizienten, dem nur eine größenordnungsmäßige Bedeutung zukommt. Hierzu benutzen wir dieselben Formeln, die wir für das Gas ver-

[1]) A. Prikhotko, usw. l. c.

wandt haben. Diese Rechnung enthält natürlich die Voraussetzung, daß trotz der hohen Dichte des flüssigen Sauerstoffs (sie entspricht einem Druck von etwa 800 Atm.) die unsere Absorption bedingende Wechselwirkung durch die anderen Nachbarnmoleküle nicht merklich beeinflußt wird, eine zunächst durchaus fragwürdige Annahme. Die Benutzung der Stoßformel für die Flüssigkeit ist eigentlich gar nicht statthaft. Man berechnet nämlich leicht aus dem Molekularvolumen des flüssigen O_2, daß bei Annahme irgendeiner beliebigen Packung der Abstand der Moleküle im Mittel so klein ist, daß gemäß Fig. 9 jedes Molekül mit seinen *sämtlichen* Nachbarn dauernd oder doch die meiste Zeit in Wechselwirkung ist. Will man die Absorption aber auf zwei O_2-Moleküle beziehen, so muß man auch hier wieder annehmen, daß dieser Prozeß durch die übrigen Nachbarn nicht gestört wird. Wir haben uns überzeugt, daß eine solche Abschätzung für verschiedene Packungen größenordnungsmäßig zu demselben Wert führt wie die Stoßformel. Nach einer soeben erschienenen Mitteilung von Vegard [1]) ist die Struktur des festen γ-Sauerstoffs derart, daß zwei O_2-Moleküle sich in dem bevorzugten Abstand von 3,48 Å befinden, während der kleinste Abstand eines Paares 3,68 Å betragen soll. Da man damit rechnen kann, daß die Struktur des Gitters in der Flüssigkeit bereits teilweise vorgebildet ist, würde dieser Befund unsere obige Voraussetzung sehr gut verständlich machen, da für den kleineren Abstand mit einer stärkeren Wechselwirkung zu rechnen ist. Wir führen die Rechnung durch für das Maximum der Bande 6299 Å unter Benutzung der Absorptionsmessungen von Ellis und Kneser [2]). In Analogie zu (9) hat man

$$\alpha_m^{\mathrm{fl}} = \log \frac{J_0}{J} \frac{N_L}{\pi \cdot N^2 \cdot d^2 \cdot 2\delta l}. \tag{12}$$

d ist für die tiefe Temperatur mit der Sutherlandschen Konstanten $C = 136$ [3]) zu korrigieren

$$d_{90} = d_{300} \sqrt{\frac{1 + \frac{C}{90}}{1 + \frac{C}{300}}}. \tag{13}$$

$\delta = 1{,}5$ Å. Mit der Dichte des flüssigen Sauerstoffs beim Siedepunkt von 1,1415 wird $N = 2{,}15 \cdot 10^{22}$.

---

[1]) L. Vegard, Nature **136**, 720, 1935 u. ZS. f. Phys. **98**, 1, 1935. — [2]) J. W. Ellis u. H. O. Kneser, l. c. S. 590. — [3]) Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen. 5. Aufl., Bd. 1. S. 180. Berlin 1923.

Aus der Kurve von Ellis und Kneser (S. 590) folgt: $J = 40\%$ bei $l = 1{,}5$ cm und damit schließlich

$$\alpha_m^n = 2{,}4.$$

Vergleich mit Tabelle 1 zeigt, daß Gas und Flüssigkeit praktisch denselben molaren Extinktionskoeffizienten haben und nicht, wie Ellis und Kneser angeben, beim Übergang zur Flüssigkeit eine enorme Steigerung der Übergangswahrscheinlichkeit in der Flüssigkeit eintritt. Ihre Behauptung beruht auf einem Rechenfehler in der der unseren im übrigen völlig analogen Rechnung, da sie eine 1,5 cm-Schicht flüssigen Sauerstoffs einer 1,2 m-Sauerstoffschicht bei einer Atmosphäre statt einer 12 m-Schicht äquivalent setzen.

Sollte das Ergebnis über die Gleichheit von α_m für Gas und Flüssigkeit ein mehr als zufälliges sein und sich bei einem systematischen Vergleich aller Banden bestätigen, so läßt sich daraus doch nicht folgern, daß die Voraussetzung unserer Rechnung gemäß (12) erfüllt ist, für deren Richtigkeit jetzt die erwähnten Vegardschen Resultate eine von unseren Versuchen unabhängige Stütze bilden. Man hat vielmehr mit einer sehr komplizierten Struktur der Banden zu rechnen, so daß *derselben* Wellenlänge (Energiedifferenz) bei *verschiedenen* Temperaturen, also auch verschiedenen Grundzuständen der absorbierenden Träger, sehr wohl Übergänge zwischen verschiedenen Energiezuständen des Stoßpaares bzw. Moleküls (O_2–O_2) entsprechen. Dann würde α_m für eine bestimmte Wellenlänge bei verschiedenen Temperaturen die möglicherweise verschieden große Übergangswahrscheinlichkeit zwischen verschiedenen Energiezuständen messen. Dieser Effekt könnte sich gerade mit der Störung durch andere Nachbarmoleküle kompensieren und so die beobachtete gleiche Übergangswahrscheinlichkeit vortäuschen. Diese letzte Bemerkung ändert natürlich nichts an der Betrachtung über die Größenordnung von α_m im Gas und an dem Vergleich ihres Wertes mit dem für Strahlung bekannter Natur (vgl. S. 151).

Auch die *Bandenform* scheint keine sehr charakteristischen Veränderungen zu erleiden, wenn man vom Gas zur Flüssigkeit übergeht. Fig. 10 gibt eine Gegenüberstellung der Formen der Bande 6299 Å im gasförmigen und im flüssigen Zustande.

Die zum Vergleich mit dem flüssigen Sauerstoff herangezogene Bandenform von Ellis und Kneser ist im logarithmischen Maßstab umgezeichnet worden, da man nur so einen Vergleich in den Absorptionskoeffizienten durchführen kann. Der Ordinatenmaßstab dieser Kurve wurde durch einen

passenden Faktor (1,7) so gezerrt, daß ihr Absorptionswert im Maximum mit dem der Kurve im Gaszustand zur Deckung gelangt. Die Meßpunkte des flüssigen Sauerstoffs von Ellis und Kneser schmiegen sich annähernd an die Kurve des Gaszustandes an, es tritt also kein wesentlicher Unterschied der Absorptionskurven beim Übergang zu einem anderen Aggregatzustand auf. Der Vergleich gilt natürlich nur im Rahmen der auf S. 146 angegebenen geringen Meßgenauigkeit für die Ausläufer der Einzelbande. Noch nicht

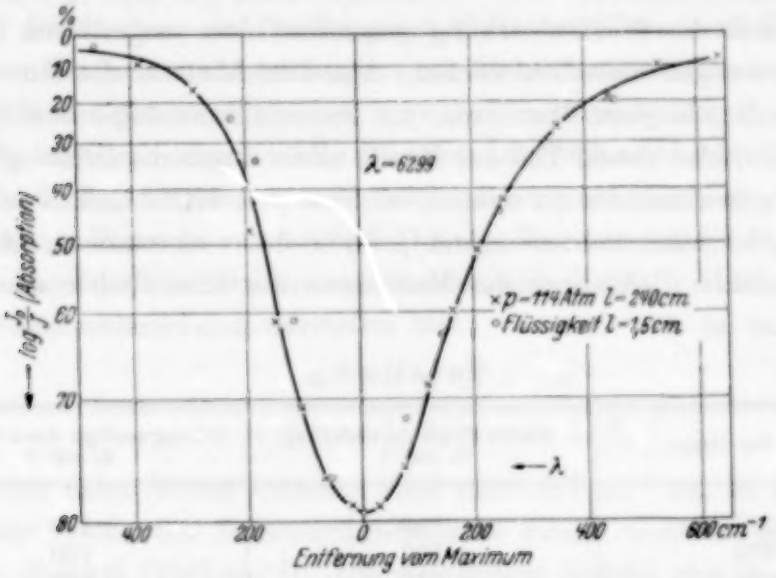


Fig. 10. Vergleich der Bandenform der Sauerstoffabsorption im flüssigen und gasförmigen Zustand.

abgeschlossene Versuche am flüssigen Sauerstoff lassen es als möglich erscheinen, daß die Banden etwas schmaler ausfallen, als es nach den Ellis und Kneserschen Messungen erscheint. Es sei noch darauf hingewiesen, daß auch in der γ-Modifikation des O_2 die Banden ihre charakteristische Form — steiler Abfall nach langen Wellen und Ausläufer nach kurzen Wellen — beibehalten. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Banden beim Übergang vom Gas von normaler Temperatur zum flüssigen Sauerstoff sich nicht so merklich in ihrer Form ändern, wie das bei den in der zweiten Arbeit beschriebenen ultravioletten Banden der Fall ist[1]).

Die angegebenen Erfahrungen über Lage und Form der Banden bei verschiedenen Dichten und verschiedener Temperatur lassen sich leider gegenwärtig noch nicht zur Deutung der Banden verwerten, da man sich

[1]) Versuche über die Bandenform im flüssigen O_2 wurden von dem einen von uns (W. Steiner) zusammen mit Frl. von Simson ausgeführt. Sie sollen in Kürze veröffentlicht werden.

über die Wechselwirkung und den angeregten Zustand vorerst wohl kaum eine theoretisch befriedigende Vorstellung machen kann. Da aber zwei O_2-Moleküle an der Absorption beteiligt sind, ist zu erwarten, daß die Ausdehnung der einzelnen Bande durch die Rotation der einzelnen Moleküle, die Schwingung je innerhalb eines Moleküls im angeregten Zustand, die Schwingung der beiden Moleküle gegeneinander und schließlich die thermische Energieverteilung über den Grundzustand bestimmt wird. Dabei hat man natürlich noch zu beachten, daß die auf das O_2 bezüglichen Größen durch die Wechselwirkung gegenüber dem ungestörten Molekül mehr oder weniger verändert werden. Aus dem Abstand des kurzwelligen Endes der Bande vom Maximum die Dissoziationsenergie von $(O_2\text{–}O_2)$ zu berechnen, also diesen Teil der Bande allein durch die Schwingung der beiden O_2 gegeneinander zu deuten, wie das von Ellis und Kneser geschehen ist, ist daher nicht zwingend [1]). Es ist daran zu erinnern, daß selbst die physikalische Bedeutung des Maximums der Einzelbande noch nicht wirklich klar ist.

Tabelle 3.

Maxima der Bande	Kurzwellige Ausdehnung in cm^{-1}	Langwellige Ausdehnung in cm^{-1}
6299	180	170
5773	160	150
4770	120	110
3803	140	120
3607	190	130
Atmosphärische Sauerstoffbande [2]) 7620		
P-Zweig	19	27
R-Zweig	14	13

Endlich sei noch in diesem Zusammenhang die Ausdehnung einer Einzelbande mit der der Einzelbande 7620 Å des normalen Moleküls $({}^1\Sigma_g^+ - {}^3\Sigma_g^-;\ v'' = 0 \to v' = 0)$ verglichen. Als Maß für die Ausdehnung nehmen wir die Abstände vom Maximum, für die $(\alpha_m)_{max}$ auf den Wert

[1]) Zur Kritik dieser Deutung vgl. W. Finkelnburg, l. c., der selbst in Anlehnung an die Erfahrungen bei zweiatomigen Polarisationsmolekülen eine andere Deutung vorschlägt. Doch scheint uns auch dieser Versuch die Verhältnisse allzusehr zu vereinfachen, als daß er der Gesamtheit der verschiedenen Erfahrungen gerecht werden könnte. Wir möchten selbst auf eine Diskussion im einzelnen vorläufig noch ganz verzichten, da uns hierzu die bisher vorliegenden Messungen der Bandenform unter verschiedenen Bedingungen noch nicht ausreichend genau erscheinen. — [2]) Die Bandenbreite der atmosphärischen Sauerstoffbanden wurde entnommen aus W. H. J. Childs u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **68**, 344, 1930.

$\frac{1}{2}(\alpha_m)_{max}$ gesunken ist. Mit dieser Festlegung kommen wir noch nicht in die Ausläufer der Bande hinein wo die Genauigkeit der Absorptionsmessung gering ist, so daß unserem Vergleich reelle Bedeutung zukommt. Wir entnehmen die Abstände aus den Fig. 7 und 8 und erhalten die Zusammenstellung in Tabelle 3.

Man sieht also, daß die einzelnen Banden des O_2–O_2 sich über einen wesentlich weiteren Spektralbereich ausdehnen als eine Einzelbande von O_2, was die komplexe Struktur der ersteren noch einmal deutlich macht.

d) Die Deutung der Banden durch Ellis und Kneser als Kombinationsbanden. Die beiden tiefsten angeregten Elektronenzustände des Sauerstoffmoleküls sind der von Ellis und Kneser[1]) im flüssigen O_2 und von Herzberg[2]) im Gas nachgewiesene $^1\Delta$-Zustand (7930 cm^{-1} 0,98 Volt und der $^1\Sigma_g^+$-Zustand (13123 cm^{-1}, 1,62 Volt). Kurz vor Abschluß der oben beschriebenen Versuche wurde von Ellis und Kneser gezeigt, daß die energetische Lage der *Maxima* unserer Banden sich ungefähr durch die folgende Kombinationsbeziehung darstellen läßt.

$$m\,{}^1\Delta + n\,{}^1\Sigma + v\,\omega \qquad (14)$$

$$m \text{ und } n = 1, 2;\ v = 0, 1, 2, 3, \cdots$$

ω nimmt dabei Werte zwischen 1313 und 1617 cm^{-1} an, ist also ungefähr von der Größe der Schwingungsfrequenz zweier O-Atome gegeneinander im O_2-Molekül (1551 cm^{-1}). Die Absorption besteht also in einem *gleichzeitigen* Elektronensprung in beiden O_2-Molekülen plus Anregung von Schwingungsenergie in je einem oder in beiden O_2-Molekülen. Die Gültigkeit von (14) enthält zwei Voraussetzungen:

1. Implizit eine Deutung der Bandenmaxima, nämlich eben jeweils als die Stellen der Lage der aus Elektronen- und Schwingungsenergie berechneten Energieniveaus.

2. Daß die Wechselwirkung zwischen den beiden O_2-Molekülen so klein ist, daß die ursprünglichen Energieniveaus nicht beträchtlich verschoben werden, was mit der auf S. 148 angegebenen Größenordnung für die Wechselwirkungskräfte verträglich ist.

Vom experimentellen Standpunkt aus läßt sich sagen, daß die Ergebnisse unserer Arbeit tatsächlich für die in Frage kommenden Banden die physikalischen Eigenschaften für den Gang der Absorption mit Eigendruck und Fremdgaszusatz liefern, die bei Gültigkeit der Kombinationsbeziehung (14) zu fordern sind. Man kann also von einer nachträglichen physikalischen

[1]) J. W. Ellis u. H. O. Kneser, l. c. — [2]) G. Herzberg, Nature **133**, 759, 1934.

Rechtfertigung der Ellis-Kneserschen Annahme durch das Experiment sprechen, sofern die darin enthaltene Voraussetzung über die Deutung der Bandenmaxima sich bei später zu erhoffender, genauerer theoretischer Analyse der Bandenform bestätigen sollte. Es bleiben aber die von Finkelnburg[1]) angedeuteten und von Present[2]) kürzlich wieder hervorgehobenen Schwierigkeiten für die Theorie bestehen, nachdem wir hier durch die Messung molarer Extinktionskoeffizienten zeigen konnten, daß die Absorption durch unsere (O_2–O_2)-Banden von derselben Größenordnung ist wie bei der atmosphärischen O_2-Bande.

Es ist nicht zu verstehen, wie die Übergangswahrscheinlichkeit für einen Übergang, der sich aus zwei verbotenen Übergängen zusammensetzt, die durch sehr schwache Wechselwirkungskräfte gekoppelt sind, von derselben Größenordnung ist, wie die dieser verbotenen Übergänge selbst. Hierzu ist noch ergänzend hinzuzufügen, daß offenbar das Verbot für den Übergang ${}^1\Sigma_g^+ - {}^3\Sigma_g^-$ selbst durch Wechselwirkung mit anderen O_2-Molekülen in demselben Druckbereich, in dem unsere Banden untersucht wurden, nicht in merklichem Umfang aufgehoben wird, wie Versuche zeigen, über die wir in der dritten Arbeit berichten.

Zum Schluß möchten wir noch darauf hinweisen, daß unser experimenteller Befund, daß zwei und notwendig zwei O_2-Moleküle an der Absorption beteiligt sind, erhalten bleibt, ganz unabhängig davon, ob die weitergehende Deutung der Banden durch Ellis und Kneser sich bestätigen wird oder nicht.

Herrn Professor Bodenstein möchten wir für sein Interesse und die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln unseren herzlichen Dank aussprechen.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität, und *Cambridge*, November 1935.

[1]) W. Finkelnburg, l. c. — [2]) R. D. Present, Phys. Rev. **48**, 140, 1935.

Über Grenzverdünnungszustände.

Von **Witold Jacyna** in Leningrad.

(Eingegangen am 13. Januar 1936.)

Es wird in Übereinstimmung mit der von de Broglie aufgestellten und *statistisch* von Glaser bzw. *elektrodynamisch* von Japolsky entwickelten Theorie von „Licht"- bzw. „*Photonen*"-*Gas* die Bedingung $p = 0$ als im letzteren System herstellbare *thermodynamische Grenzverdünnung* betrachtet und im Gegensatz zur Anschauung des *komplementären Welle-Korpuskel*-Bildes die Möglichkeit des *stetigen Übergangs* vom thermodynamischen zum *elektrodynamischen* Vakuum auf Grund der Japolskyschen Theorie der elektromagnetischen *Wirbel*-Welt kurz besprochen.

Wir haben früher[1]) bemerkt, daß zwischen der molekularen Grenzverdünnung und dem durch die Bedingung $p = 0$ bestimmten Zustande ein prinzipieller Unterschied existiert, welcher darin besteht, daß bei molekularer Grenzverdünnung wenigstens ein Molekül im betrachteten Raume vorhanden ist, während die Bedingung $p = 0$ streng genommen den leeren Raum bzw. „vollkommenes Vakuum" bedeutet. Also stellt der erste Zustand das „korpuskular"-, die zweite aber das „*nicht*-korpuskular" definierbare Gebilde dar. Auch erscheint, eben bei der unbegrenzten Ausdehnung des Volumens, das das oben erwähnte Molekül enthält, der thermodynamisch geforderte stetige Übergang zwischen diesen beiden Zuständen als unmöglich. Insbesondere ist vom thermodynamischen Standpunkt aus der sprunghafte Charakter des Überganges wenigstens in einigen Fällen nicht berechtigt.

Diese Frage ist im Rahmen der Stoffphysik mit unüberwindlichen Schwierigkeiten verbunden; die befriedigende Lösung des Problems liegt aber in der Richtung des von L. de Broglie 1923 zwischen *Atom* und *Welle* erblickten und von E. Schrödinger 1926 behandelten Zusammenhanges[2]). Jedoch ist die weitere auf Grund der klassischen Dynamik (Hamiltonschen Differentialpartialgleichungen) einerseits und der statistischen Diskontinuitätstheorien (Matrizenrechnung) andererseits erwirkte Entwicklung der sogenannten Quantenmechanik[3]) zur *komplementären* Korrespondenz zwischen „Welle" und „*Korpuskel*" als zwei überhaupt verschiedene Dinge geführt.

---

[1]) W. Jacyna, Über Extremwerte des Joule-Thomson-Effektes. ZS. f. Phys. (im Druck). — [2]) Luis de Broglie, C. R. **177**, 630, 1923; Erwin Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 361, 489, 734; **80**, 437; **81**, 109, 1926). — [3]) Siehe z. B. E. Fues, Beugungsversuche mit Materiewellen. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft, 1935.

Übrigens ist dies insofern verständlich, als bei den dynamischen Gleichungen selbst die korpuskularen Gebilde a priori vorausgesetzt sind; deshalb ist die konsequente Befreiung von den Korpuskularvorstellungen im Rahmen der bisherigen Quantenmechanik kaum möglich.

Man kann freilich auch bei dem gegenwärtigen Stande der Physik die Bedingung $p = 0$ nicht nur als eine *molekulare-*, sondern als *thermodynamische* Grenzverdünnung betrachten. Dafür liegt uns ein Vorschlag in der Untersuchung von W. Glaser vor[1]). Doch stellen dabei die *schnellen* ($\varepsilon_0 \to 0$) bzw. *langsamen* ($\varepsilon - \varepsilon_0 \ll \varepsilon_0$) Teilchen gemäß der Glaserschen auf Grund der Bose-Statistik durchgeführten Betrachtungsweise genau wie *leichte* ($\beta = 1$) bzw. *schwere* ($\beta \ll 1$) Atome gemäß der klassischen de Broglischen Ansichten die beiden Grenzfälle, nämlich das *Licht-* bzw. Maxwell-(Korpuskel-)Gas in solcher Weise dar, daß zwischen diesen beiden Zuständen nur ein statistisch bestimmbarer diskontinuierlicher Übergang denkbar ist.

Neuerdings ist in der von N. Japolsky gemachten äußerst interessanten Untersuchung[2]) auch diese Lücke der bisherigen Theorie ausgefüllt. Japolsky geht dabei von der Maxwellschen Gleichung aus und betrachtet Materiewelt selbst nur als einen stabileren Zustand der aus den speziellen elementaren elektromagnetischen rotierenden Wellen (rotating superfast Wave) bestehenden Wirbelwelt (Universe of Whirls).

Schließlich ist es möglich, mit dieser Vorstellung nicht nur zur thermodynamisch bestimmbaren Grenzverdünnung $p = 0$, sondern zum absoluten (elektrodynamischen) Vakuum mit Hilfe der „Dissoziation" und weiteren „Ausdehnung" bzw. Ausbreitung des bei $p = 0$ erhaltenen „Photonengases" stetig zu gelangen.

Leningrad, Januar 1936.

[1]) Walter Glaser, ZS. f. Phys. **94**, 677, 1935. — [2]) N. S. Japolsky, Phil. Mag. **19**, 934; **20**, 417, 641, 1935.

Über die zeitliche Abklingung von Atomkernprozessen.

Von **R. Döpel** in Würzburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1935.)

Der zeitliche Ablauf der natürlichen und künstlichen α- und H-Kernprozesse wird vom Standpunkt der Gamowschen Theorie diskutiert; nach einer daraus sich ergebenden künstlichen α-Radioaktivität mit zeitlich beobachtbarer Abklingung wird gesucht; bei In, Cs und Ce ist ein solcher Effekt angedeutet.

§ 1. Natürliche und künstliche Radioaktivität. Bis vor etwa zwei Jahren hatten radioaktive und künstlich hervorgerufene Kernprozesse nur das gemeinsam, daß in beiden Fällen Korpuskeln mit einer Energie von der Größenordnung 10^6 e-Volt emittiert wurden. Im übrigen waren beide Prozesse wenig vergleichbar. Im Gegensatz zum künstlichen Kernprozeß ließ sich der „spontan" verlaufende nicht beeinflussen. Der natürliche Zerfall schwerer Elemente am Ende des periodischen Systems erschien als Folge von von vornherein vorliegenden instabilen Korpuskularaggregaten, deren Zusammenhalt nur von zeitlich begrenzter Dauer sein kann, und die infolgedessen — über mehrere ebenfalls instabile Zwischenformen — allmählich in stabile Kernaggregate übergehen müssen. Demgegenüber dachte man sich früher die Umwandlung von leichten Elementen unter Korpuskularbombardement mehr oder weniger vergleichbar mit dem Herausschießen von Kernbestandteilen, deren Emission ebenso „momentan" auf das Eindringen des Geschosses folgt wie etwa die Impulsübertragung beim Aufstoß einer elastischen Kugel auf eine andere. Nach dieser Auffassung waren bei allen künstlichen Umwandlungen im Gegensatz zu den natürlichen gar keine anderen Prozesse zu erwarten als die tatsächlich vorliegenden Momentanprozesse.

Nun wurden aber 1934 von Curie-Joliot[1]) und Fermi[2]) zwei qualitativ neue Kernprozesse gefunden. Eine Anzahl Elemente emittieren bei α- und Neutronenbombardement Positronen und Elektronen; die Emission erlischt aber nicht wie bei den bisherigen künstlichen Kernprozessen sofort mit dem Aufhören des Bombardements, sondern hat eine meßbare zeitliche Abklingung. Erst mit diesen beiden Zertrümmerungsprozessen schien im Gegensatz zu Bisherigem eine weitgehende Analogie zwischen künstlicher und radioaktiver Kernumwandlung gegeben, zumal auch die Beziehung

[1]) J. Curie u. F. Joliot, C. R. **198**, 254, 1934. — [2]) E. Fermi, Ric. scient. **5**, 283, 1934.

zwischen Abklingkonstante der Kerne und Maximalenergie der emittierten Korpuskeln in beiden Fällen die gleiche zu sein scheint. Man hat daher Kernprozesse jener Art mit „künstlicher Radioaktivität" bezeichnet und sie dadurch aus der Reihe der übrigen künstlichen Kernprozesse herausgehoben.

§ 2. Der Kernprozeß vom Standpunkt der Gamowschen Theorie. Auch nach jenen beiden Entdeckungen hat man bisher künstliche Radioaktivität im obengenannten Sinne mit Sicherheit nur bei Kernprozessen mit Elektronen- oder Positronenemission gefunden. Bei Kernprozessen unter Protonen- bzw. α-Teilchenemission ist auch unter günstig erscheinenden Umständen keine Abklingung beobachtet worden[1]). [Für Neutronenemission mit zeitlicher Abklingung liegen nur drei zum Teil einander widersprechende Arbeiten vor[2])]. Dieser Unterschied zwischen künstlichen Kernprozessen unter Emission von leichten und schweren Korpuskeln einerseits und zwischen natürlicher und künstlich induzierter α-Strahlung andererseits wird indessen verständlich, wenn wir die Emission vom Standpunkt der Gamowschen Theorie betrachten. Diese beschreibt bekanntlich den Durchgang von geladenen Korpuskeln durch Potentialwände. Sie hat sich zunächst in bezug auf den Austritt von α-Teilchen aus radioaktiven Kernen bewährt. In Gleichung (1) bedeuten: λ: Wahrscheinlichkeit der Potentialdurchdringung (Zerfallskonstante des Kernes); h: Plancksche Konstante; ε: Elementarladung; r_0: Radius des schematisierten Potentialkraters; Z: Kernladungszahl; m, v, z: Masse Geschwindigkeit und Ladungszahl der austretenden Korpuskel:

$$\lambda = \frac{h}{4 r_0^2 m} e^{-\frac{4\pi^2 \cdot z \cdot \varepsilon^2 (Z-z)}{h v} + \frac{8\pi}{h}\sqrt{2 z \varepsilon^2 (Z-z) m r_0}}. \qquad (1)$$

Um eine größere Übersichtlichkeit für experimentelle Zwecke zu haben, sei die daraus hervorgehende Gleichung für die Halbwertszeit von α-Strahlern in numerischer Form angegeben, wobei für v bzw. r_0 die natürlicheren Einheiten 10^9 cm sec^{-1}, bzw. 10^{-12} cm benutzt werden:

$$\lg t_{1/2} = -0{,}16 - \frac{20{,}39}{r_0^2} + 1{,}191\,\frac{Z-2}{v} - 4{,}08\sqrt{r_0 (Z-2)}. \qquad (2)$$

Nach Gleichung (1) hängt bekanntlich die Zerfallswahrscheinlichkeit nicht nur von der Energie der Korpuskel, sondern auch von der Höhe und Breite

[1]) Z. B. bei Be, welches unter H-Bombardement sehr viele α-Teilchen von sehr kleiner Reichweite emittiert. R. Döpel, ZS. f. Phys. **81**, 796, 1934. — [2]) Literatur bei R. Fleischmann u. W. Bothe, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **13**, 11, 1935.

des Kernpotentialberges ab. Mit kleiner werdendem Z nimmt die Zerfallswahrscheinlichkeit sehr stark zu; diese Zunahme kann nur durch gleichzeitige Abnahme des v kompensiert werden. Daher finden wir leicht beobachtbaren natürlichen α-Zerfall nur bei höherem Z vor. Die Gamow-Formel kann natürlich nichts darüber aussagen, ob ein Kern α-Strahlen aussendet, diese Frage könnte man erst beantworten, wenn die Energiestruktur bekannt wäre. Ganz unabhängig davon können wir aber fragen: Wie groß ist die Halbwertszeit eines Kernes, wenn er α-Teilchen einer bestimmten Reichweite aussendet? Fig. 1 gibt einen graphischen Überblick über diese Verhältnisse. Dabei muß darauf hingewiesen werden, daß die Gamowsche Formel vorläufig nur den funktionalen Verlauf und die Größenordnung der Halbwertszeiten angeben kann, solange der Radius des schematisierten Potentialkraters nur ungenau abschätzbar ist. Man darf wohl annehmen, daß $k_1 \sqrt[3]{A} > r_0 > k_2 \sqrt[3]{Z}$; r_0 wurde daher als zwischen beiden Funktionen liegend gesetzt; k_1 und k_2 wurden so gewählt, daß sie für $A = 220$ und $Z = 86$ den Radius $r_0 = 9{,}5 \cdot 10^{-13}$ cm ergaben (mittlerer Radius des Potentialkraters radioaktiver Kerne). Die durch r_0 bedingte Unsicherheit läßt sich in unserem Diagramm so ausdrücken, daß die Zuordnung der einzelnen Kurven zu den Abszissenwerten um einige Einheiten der Kernladungszahl falsch sein kann. Immerhin dürfte aus dem Diagramm hervorgehen, daß für $Z < 40$ keine leicht beobachtbare natürliche α-Radioaktivität mehr möglich ist. α-radioaktive Kerne mit kleinerem Z sind entweder längst zerfallen, oder die auftretende Reichweite ist so klein, daß sich die Aktivität der Beobachtung entzieht. Die bei Be mehrfach (gegen anderseitigen Widerspruch) behauptete α-Radioaktivität mit $R = 1$ cm ist von diesem Standpunkt aus ganz unmöglich, solches Be wäre längst vollkommen zerfallen. In der Tat haben wir heute nur noch Kerne, deren Massendefekt α-Emissionen

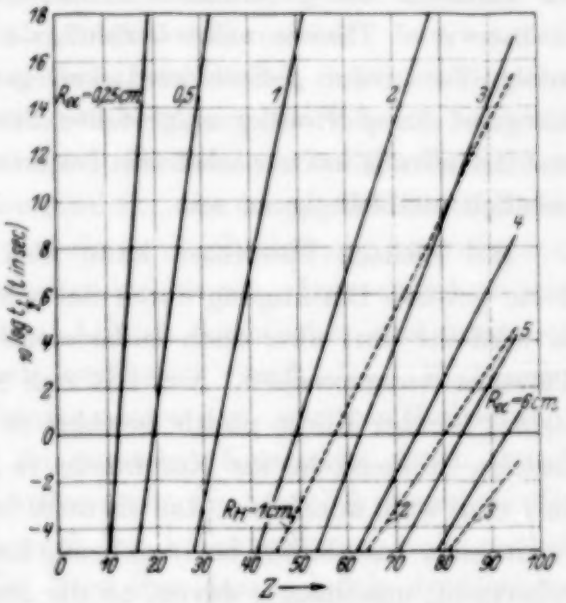


Fig. 1. Übersicht über die Halbwertszeiten von H- und α-Strahlen als Funktionen der Kernladungszahlen für bestimmte Reichweiten (R_H und R_α).

nur für $Z > 60$ erlaubt. Der natürliche α-Strahler mit dem kleinsten Z ist Sm ($Z = 62$, $R = 1{,}13$ cm).

In Fig. 1 sind auch die entsprechenden Kurven für H-Strahlung eingetragen. Bei diesen ist für ein bestimmtes Z je ein doppelt so großer Potentialkraterradius benutzt worden, wie bei der α-Strahlung. Diese Annahme wird durch Atomzertrümmerungsergebnisse mit H- und α-Teilchen nahegelegt; indessen sind diese Kurven natürlich noch unsicherer als die α-Kurven, sie stehen aber im Einklang mit der Tatsache, daß keine natürliche H-Radioaktivität mehr beobachtet wird. Die Massendefektskurve der schweren Kerne zeigt, daß nur noch solche Kerne existieren, für die die H-Emission nur unter Energieaufwand möglich ist[1]). Dagegen wird die Existenz von β-Strahlern in diesem Gebiet (K und Rb) durch die Gamowsche Theorie nicht berührt, da sich letztere auf die β-Teilchen infolge der großen β-Geschwindigkeit gar nicht anwenden läßt. Die von Sargent für β-Strahler aufgestellte Beziehung zwischen Maximalenergie und Zerfallszeit hat zunächst rein empirischen Charakter; sie scheint von Z ziemlich unabhängig zu sein.

Bei leichten Elementen kann also die Gamowsche Theorie zwar keine positive Bestätigung durch natürliche radioaktive Strahlung finden; es wird ihr dort aber auch andererseits durch keine einzige radioaktive Tatsache widersprochen. Nun hat sich aber die Gamowsche Theorie im Gebiet leichter Kerne positiv bewährt in bezug auf den Eintritt von geladenen Korpuskeln ins Kerninnere (α-, H- und D-Strahlen). Deshalb darf man wohl annehmen, daß sie auch bei leichten Kernen die aus einer eventuellen Instabilität hervorgehende Emission von α-, H- und D-Strahlen beherrscht, unabhängig davon, ob die Instabilität natürlichen oder künstlichen Ursprungs ist. Zwischen einem ThC′-Kern, der die durch die β-Emission des relativ beständigen Mutterkernes bedingte Instabilität nur 10^{-9} sec lang aushält, und einem Be-Kern, der die durch Einstrahlung eines Protons hervorgerufene Instabilität mit praktisch momentaner Emission eines α-Teilchens beantwortet, dürfte wohl kein prinzipieller Unterschied sein, sondern nur der quantitative, daß das im Be gebildete α-Teilchen das schwache Kernfeld noch rascher durchbricht, als das beim ThC′ dessen α-Teilchen möglich ist.

Auch ein He-Kern z. B., in den ein Proton hineingeschossen wird, ohne daß sich ein merkbarer Effekt zeigt[1]), muß in diesem Sinne prinzipiell als

[1]) Bei diesem (unveröffentlichten) Versuch wurden natürlich He-Kanalstrahlen (120 kV) auf Wasserstoff in fester Form geschossen.

radioaktiver Kern aufgefaßt werden. So wenig wie bei einem solchen Versuch jeder von außen kommende Protonenstoß zur Durchdringung der Potentialwand führte, so wenig führt der Stoß des eingedrungenen Protons auf die Innenpotentialwand des He sofort ins Freie. Wir haben einen instabilen Kern, der nach sehr kurzer Zeit (etwa nach 10^{-17} sec) ein Proton mit 1,5 mm Reichweite emittiert, sich aber während dieser Zeit von einem Li-Isotop in keiner Weise unterscheidet. (Ob dabei diese Zeit zur Ausbildung einer für den spektroskopischen Nachweis erforderlichen Atomschale ausreicht oder nicht, ist kernphysikalisch ohne Interesse; auch die Abhängigkeit der Reichweite von der Vorgeschichte ist nur ein extremer Spezialfall einer auch sonst immer vorliegenden Beziehung.)

Fassen wir aber alle durch Bombardement zur Emission von H- oder α-Strahlen angeregten Kerne als radioaktive Kerne auf, dann sagt uns das Diagramm der Fig. 1 ohne weiteres, weshalb bei ihnen im Gegensatz zu den schweren Kernen keine zeitliche Abklingung der Emission beobachtet wird. Die bisher mittels α-, H- oder D-Strahlen zertrümmerten Elemente liegen nämlich alle bei Kernladungszahlen, bei denen die Potentialwände zu niedrig sind, um schwere Korpuskeln von beobachtbarer Austrittsenergie eine beobachtbare Zeit lang festhalten zu können. Der scheinbare qualitative Unterschied des zeitlichen Ablaufs künstlicher und natürlicher α-Emission ist also nicht durch qualitativ verschiedene Mechanismen bedingt, sondern nur durch die Grenzen unserer gegenwärtigen Beobachtungsmittel; beide Prozesse werden im gesamten Kerngebiet durch dasselbe Abklinggesetz beherrscht. Daß andererseits die künstlich angeregte Elektronen- und Positronenemission auch bei leichten Kernen mit zeitlicher Abklingung noch beobachtbar ist, liegt eben daran, daß in der Beziehung zwischen Reichweite und Abklingung bei diesen Emissionskorpuskeln die Kernladungszahl keine große Rolle spielt.

§ 3. Künstliche α-Radioaktivität[1]). Bisher stützt sich die Widerspruchsfreiheit der vorstehenden Betrachtung gegenüber der Erfahrung für H- und α-Teilchen lediglich auf negative empirische Befunde; damit ist ihre Richtigkeit natürlich nicht bewiesen. Ein direkter Beweis kann da-

[1]) Eine kurze Notiz über diesen Abschnitt wurde in den Berichten der Physikalisch-Medizinischen Gesellschaft Würzburg (1. Juli 1935) veröffentlicht. — *Anmerkung bei der Korrektur*: Durch das erste Heft der Physikalischen Berichte 1936 wurde ich auf eine zweite Beobachtung künstlich angeregter, abklingender α-Radioaktivität aufmerksam: W. F. Libby, M. D. Peterson u. W. M. Latimer veröffentlichten eine solche an Argon in Physical Review **48**, 571—572. 26. August 1935.

durch erbracht werden, daß es gelingt, eine α-Emission mit zeitlich meßbarer Abklingung künstlich anzuregen. Das Diagramm zeigt, daß man zu diesem Zweck zu schweren Kernen übergehen muß, mindestens $Z \geq 30$. In solche Kerne dringen aber Protonen oder α-Teilchen der gegenwärtig erreichbaren Energie nicht mehr ein. Deshalb wurden Neutronen für die Anregung benutzt.

Als Neutronenquelle wurden nacheinander mehrere Rn-Be-Präparate von 150 bis 170 MC[1]) Anfangsintensität benutzt. Das Emanationskölbchen mit Be befand sich in einem zweiten zugeschmolzenen Glasrohr; letzteres wurde, bevor es ins Expositionszimmer kam, in HCl gebadet und schließlich mit Zellophan umwickelt. Bestrahlt wurden folgende Stoffe: Br, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Sn, Te, J, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Tu, Ta, W, Os, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi (und außerdem eine Reihe mit $Z < 35$)[2]). Die Substanzen lagen als cm² große Flächen unmittelbar unter der Neutronenquelle (Paraffinverstärkung). Beobachtet wurde etwa 13 sec nach der Bestrahlung (bei Zn mit Hilfe einer rasch rotierenden Zn-Scheibe, etwa 10^{-2} sec nach der Bestrahlung. Es wurde mit Szintillationsmethode beobachtet, um am sichersten auf H- oder α-Teilchen schließen zu können. Daß β-Strahlen unter den vorhandenen Umständen keine Szintillation gaben, wurde mit Vanadium als starkem Fermi-Elektronenstrahler besonders kontrolliert.

Ein positiver Effekt ließ sich nur bei Ce, Cs und In[3]) reproduzieren, er war auch dort so klein, daß die durch statistische Schwankungen und Abklingung bedingte Unsicherheit nur durch Zusammenstellung der Ergebnisse mehrerer Beobachtungsreihen herabgedrückt werden konnte. Bei Ce z. B. wurden 203 Szintillationen in 42 Minuten also 5 pro Minute gegenüber einer Schirmverseuchung von 60 Szintillationen in 24 Minuten, also 2,5 pro Minute beobachtet; der Leereffekt ohne Bestrahlung war gleich dem Verseuchungseffekt. Der positive Effekt bei Ce besteht also aus 2,5 Szintillationen pro Minute bei einer Fläche von etwa 1 cm². In und Cs gaben ungefähr das gleiche Ergebnis. Die Strahlung verschwand stets nach einigen Minuten; indessen lassen sich bei der geringen Impulszahl Halbwertszeit und Reichweite nur roh schätzen. Für Ce, In und Cs dürfte die Reichweite

[1]) Für die freundliche Überlassung der Radiumemanation und die Anfertigung der Präparate bin ich Herrn Prof. Holthusen und Frau Dr. Hamann zu herzlichem Dank verpflichtet. — [2]) Die meisten Präparate wurden von Herrn Dr. W. Franke, Edelerz, Frankfurt a. Main bezogen, dem wir besonders für die geschenkweise Überlassung des schwerbeschaffbaren Thuliums freundlichst danken. — [3]) Cer und Indium wurden als Metalle, Caesium in Form von CsCl exponiert.

zwischen 1 und 2 cm liegen, die Halbwertszeit bei 1 bis 2 Minuten; bei Zn, bei dem die Aussendung von Protonen aus der chemischen Abtrennbarkeit von β-aktiven Kupferisotopen hervorgeht, ist die Halbwertszeit jedenfalls kleiner als 10^{-2} sec. Diese Ergebnisse stehen in genügender Übereinstimmung mit den aus Fig. 1 folgenden Erwartungen.

Daß der Effekt gegenüber dem Fermieffekt so schwach ausfällt, darf nicht weiter verwundern; beim Fermieffekt kann man leicht die Strahlenwirkung fast des gesamten Raumwinkels zur Beobachtung bringen; vor allem aber können Fermielektronen noch aus einer rund 100 mal dickeren durchstrahlten Schicht heraus als das etwa langsame α-Teilchen können. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß man tatsächlich kaum mehr als 2 bis 4 Teilchen pro Minute erwarten darf. Auch daß der Effekt nur bei wenigen Elementen auftritt, ist nicht verwunderlich, denn bei zu kleiner Reichweite, also relativ großer Halbwertszeit müßte man auch sehr lange belichten; das läßt sich aber, wenn man eine größere Reihe von Elementen durchmustern will, mit der Abklingung der Radiumemanation nicht gut vereinbaren; andererseits läßt sich bei zu großer Reichweite die Strahlung wegen zu kurzer Abklingung nicht mehr erfassen. Wie eng der Reichweitenbereich ist, wenn die Anklingung nicht länger dauern soll als 1000 sec, die Abklingung nicht kürzer als 10 sec, zeigt Fig. 2.

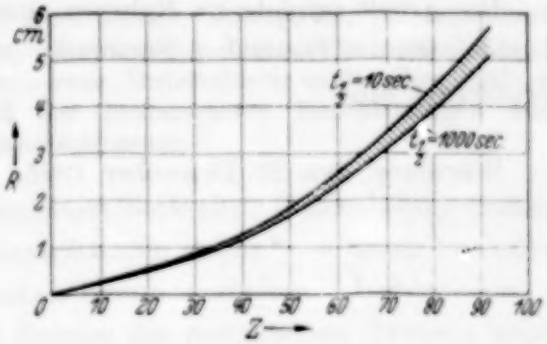


Fig. 2. Reichweite von α-Strahlen als Funktion der Kernladungszahl für die Halbwertszeiten $t = 10$ sec und $t = 1000$ sec. Nur wenn die Reichweiten eines künstlich angeregten α-Strahlers zufällig in den schraffierten Bereich fallen, läßt sich die Abklingung der Strahlung praktisch beobachten.

Trotz der Übereinstimmung des Effektes mit positiven und negativen Erwartungen bedarf er einer Sicherung durch Anstrebung einer größeren Strahlenimpulszahl. Das würde aber eine um Größenordnungen stärkere Neutronenquelle erfordern, deren Beschaffung mit Hilfe eines BeRn-Präparates nicht gut möglich ist.

Die Ausbildung einer starken, künstlichen Neutronenquelle ist im Gange.

Zusammenfassung. 1. Eine Diskussion der Gamowschen Theorie ergibt, daß alle natürlichen H-strahlenden radioaktiven Stoffe bereits abgeklungen sein müssen, ebenso die α-strahlenden Elemente für $Z < 40$.

2. Faßt man auch die künstlich zur α- bzw. H-Emission angeregten Elemente als radioaktive Elemente auf, so wird verständlich, weshalb man bisher nie eine zeitliche Abklingung der Emission beobachten konnte.

3. Es wird nach einer durch Neutronenbombardement künstlich angeregten α-Emission mit beobachtbarer zeitlicher Abklingung gesucht. Eine solche ist bei In, Cs und Ce angedeutet, liegt aber infolge der noch zu geringen Intensität der RnBe-Neutronenquelle (160 Millicurie) noch hart an der Grenze der Beobachtbarkeit.

Die Arbeit erfolgte im Rahmen einer Untersuchung, für deren Unterstützung ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu freundlichem Dank verpflichtet bin.

Würzburg, den 23. Dezember 1935.

(Mitteilung aus der Studiengesellschaft für elektr. Beleuchtung m. b. H. Osramkonzern-Berlin.)

Untersuchungen über Grenzkontinua und Linienintensitäten im Heliumspektrum.

Von **Hans O. Jancke** in Berlin.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Dezember 1935.)

Zweck der Arbeit. Experimentelle Anordnung: Lichtquelle, photographische Intensitätsmessung, Sondenmessung. Ergebnisse: Intensitätsunterschiede des Kontinuums bei Gleich- und Wechselstrom, Unterschiede in den Singulett- und Triplettspektren. Deutungsversuch der beobachteten Erscheinungen durch Austauschprozesse.

Das Spektrum, das von der positiven Säule einer Gasentladung emittiert wird, kann — wie vielfache Untersuchungen zeigen[1]) — unter besonderen Umständen ein intensives Grenzkontinuum enthalten. Insbesondere die Elemente der ersten und dritten Gruppe des periodischen Systems zeigten diese Erscheinung mit erheblicher Intensität[2]), während es bei den Elementen der zweiten Gruppe meist sehr viel schwieriger war, Rekombination unter Ausstrahlung zu erhalten.

Zur genaueren Untersuchung der Frage, unter welchen Umständen Atome mit 2-Elektronensystemen Rekombination im Volumen zeigen, haben wir Gasentladungen in Helium unter verschiedenen Bedingungen untersucht.

Es ist bei solchen Untersuchungen zu beachten, daß wohl zu unterscheiden ist zwischen der Rekombination freier Teilchen und der Rekombination im Plasma einer Gasentladung wegen der speziellen Eigenschaften des Plasmas (vgl. S. 183 ff). Das Plasma wird gebildet durch das

---

[1]) Vgl. T. Suga, Astrophys. Journ. **70**, 201, 1929; F. Paschen, Berl. Ber. 1926, S. 135; H. Krefft, Phys. ZS. **32**, 948, 1931; ZS. f. Phys. **77**, 752, 1932; H. Kessel, ZS. f. Phys. **70**, 616, 1931; G. Herzberg, Ann. der Phys. **84**, 565, 1927; Phys. ZS. **28**, 727, 1927; G. H. Harrison, Phys. Rev. **24**, 466, 1924; H. Bartels, Phys. ZS. **31**, 1016, 1930; ZS. f. Phys. **73**, 203, 1931; G. Balasse, Bull. Belg. **13**, 543, 1927; R. W. Wood, Astrophys. Journ. **29**, 100, 1909; D. Chalonge u. Ny Tsi Zé, C. R. **190**, 425, 1930; F. L. Mohler u. C. Boeckner, Bur. Stand. Journ. Res. **2**, 489, 1929; F. L. Mohler, Phys. Rev. **31**, 187, 1928; **43**, 374, 1933; **27**, 515, 1926; C. Boeckner, Bur. Stand. Journ. Res. **6**, 277, 1931; B. Arakatsu u. A., Mem. Fac. Sc. Agric. Taihoku Imp. Univ. **5**, 1932; zusammenfassende Darstellung in: Handb. Geiger-Scheel XXI, S. 634 ff., Berlin 1929; W. Finkelnburg, Phys. ZS. **31**, 1, 1930; **34**, 529, 1933. — [2]) H. Krefft, a. a. O.

Zusammenwirken von normalen und angeregten Atomen und Ionen, von Elektronen und Lichtquanten, wovon die Elektronen vor allem eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung besitzen. Die einzelnen Komponenten des Plasmas stehen in dauernder Wechselwirkung miteinander, und es ist daher nicht richtig, eine oder zwei Komponenten für sich zu betrachten, wie z. B. Ionen und Elektronen. Die „Einstellzeit" der Maxwell-Verteilung ist mit höchstens 10^{-6} sec[1]) so kurz, daß zwischen Gleichstromentladungen und solchen mit 50periodigem Wechselstrom wohl unterschieden werden muß, und zwar deswegen, weil die Elektronentemperatur unter anderem eine Funktion von Stromstärke und Gradient ist und dabei schnell genug der Stromänderung bei 50 Hertz-Strom folgen kann. Neue Erscheinungen treten erfahrungsgemäß erst bei hochfrequenten Entladungen von 10^6 Hertz an auf, wo die Zeiten zwischen zwei Stößen, die für den Energieaustausch zwischen den Komponenten des Plasmas maßgeblich sind, vergleichbar werden mit der Zeit, in der sich das Feld an der Entladung umkehrt.

Es war somit u. a. zu untersuchen, ob ein Unterschied zwischen Gleich- und Wechselstromentladungen auftritt, sowie bei Gleichstrom, wo die Entladungsbedingungen experimentell einigermaßen feststellbar waren, die Abhängigkeit der Kontinuumsintensität von den Parametern der Entladung genauer festzulegen.

Abschnitt 1. Die Experimente.

§ 1. Die Konstruktion der Entladungsröhren.

Zur Untersuchung dieser Fragen wurde je ein Typ von He-Gleichstromlampen und He-Wechselstromlampen gebaut, bei denen unter möglichster Variation der Versuchsbedingungen die Intensität des Grenzkontinuums sowie bei den Gleichstromentladungen auch die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen als wichtigste Entladungseigenschaft untersucht wurde.

a) Das Wechselstromrohr. Für die Wechselstromentladung wurde auf Grund früherer Erfahrungen ein Rohr benutzt, wie es in Fig. 1 dargestellt ist. Es ist analog der Eisenbogenlampe von Pirani-Rompe[2]) gebaut, nur daß an Stelle der Eisen-Blockelektroden Oxydelektroden verwendet wurden. Es lassen sich so Stromstärken von mehreren Ampere ohne Schwierigkeiten herstellen, und die Beobachtung durch das dünn ausgeblasene Fenster (*a*) aus ultraviolett-durchlässigem Glase wird auch bei erheblicher

[1]) Diese Zeit ist nicht gemessen, läßt sich aber aus Überlegungen von D. Gabor, ZS. f. Phys. **84**, 474, 1933 schließen. — [2]) Vgl. M. Pirani u. R. Rompe, ZS. f. techn. Phys. **13**, 134, 1932.

Schwärzung des Lampenkolbens (*b*) durch verdampfendes Wolfram und Oxyd nicht gestört. Das Pumpverfahren geht in der allgemein üblichen Weise vor sich, indem bei starker Erwärmung der äußeren Glaswand in einem gasbeheizten Ofen — bis auf wenige Grad unter den Erweichungspunkt des Glases — mittels einer Quecksilber-Diffusionspumpe unter Vorlage einer Kühlfalle mit flüssiger Luft evakuiert wird. Auf gute Kühlung ist ganz besonders zu achten, da auf keinen Fall Quecksilberdämpfe in das Entladungsrohr gelangen dürfen. Nach Erreichen guten Hochvakuums wird etwas Helium — etwa 5 mm — eingelassen und werden die Elektroden durch eine kräftige Bogenentladung mehrmals auf helle Rotglut gebracht, bis das Spektrum nur noch die Heliumlinien zeigt. Nötigenfalls ist die Heliumfüllung mehrere Male zu erneuern. Besonderer Wert muß auf die sorgfältige Entfernung von Wasserdampf gelegt werden, da auch Spuren schon zur Emission der starken OH-Banden im langwelligen Ultraviolett Anlaß geben. Ist nach mehrmaligem Wiederholen dieser Reinigung das Spektrum der Entladung im Sichtbaren vollkommen frei von fremden Linien, so kann man hoffen, auch im Ultraviolett das ungestörte Heliumspektrum zu erhalten, und das Rohr wird von der Pumpe abgeschmolzen. Die endgültige Reinheitsprüfung besteht dann in einer Probeaufnahme mit dem Quarzspektrographen mit langer Belichtungszeit, wobei zwar die Heliumlinien entsprechend überexponiert sind, Fremdlinien aber dafür um so eher sichtbar werden.

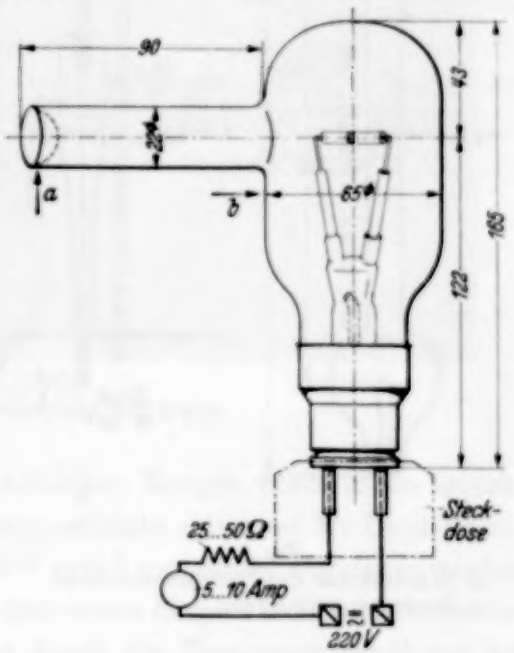


Fig. 1. Konstruktion des Wechselstromrohres.

b) Das Gleichstromrohr. Die Rohrform für Gleichstrombetrieb ist in Fig. 2a und 3 dargestellt. Das Rohr hat eine Länge von 300 mm zwischen den Elektroden bei 30 mm Durchmesser, es besteht bis auf den mittleren Teil aus Hartglas, der Mittelteil aus Klarquarz mit den nötigen Übergangsgläsern Quarz-Hartglas. Die verwendeten Oxydelektroden der üblichen Bauart sind für 6 Amp. Belastung dimensioniert, können jedoch für einige Zeit erheblich höher belastet werden, ohne daß im allgemeinen

große Gasmengen frei werden. Wegen der sehr starken Erwärmung der Glaswand in der Elektrodengegend ist das Rohr hier auf einen Durchmesser von 80 mm erweitert. In dem mittleren, aus Quarz bestehenden Rohrteil befindet sich eine Langmuir-Sonde, um die Elektronen-„Temperatur" in bekannter Weise zu messen. Einige Schwierigkeit bereitete die vakuumdichte Einschmelzung des Sondendrahtes in den Quarz; es wurde dabei von der meist üblichen Methode, den Sondendraht durch eine sehr eng passende Kapillare einzuführen und die Kapillare durch Siegellack zu dichten, abgesehen und dafür an die Erweiterung der Kapillare eine Reihe von Gläsern mit passendem Ausdehnungskoeffizienten angesetzt, deren letztes ein gasdichtes Verschmelzen mit Wolfram gestattete. Diese Einschmelzung — vgl. Fig. 2b — ist vollkommen vakuumdicht und außerdem sehr temperaturbeständig, was z. B. bei der üblichen Siegellackdichtung nie zu erreichen ist. Es ist zur Erzielung eines guten Hochvakuums zu dieser Konstruktion notwendig, den Totraum der Einschmelzung gleichzeitig mit dem Entladungsrohr zu evakuieren, da die Kapillare bei gutem Vakuum einen sehr hohen Strömungswiderstand hat (vgl. Fig. 3).

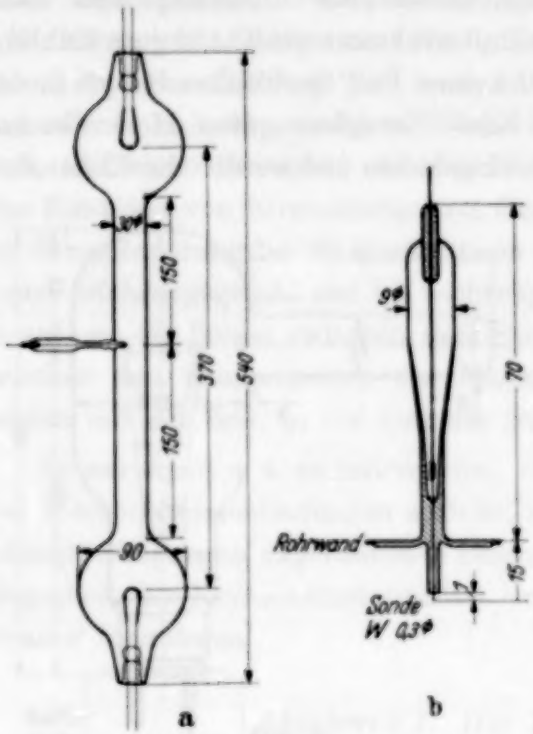


Fig. 2.
a) Konstruktion des Gleichstromrohres.
b) Sondeneinschmelzung.

Das Pumpverfahren, das an sich nach demselben Prinzip vor sich geht wie bei den Wechselstromröhren, hat ganz besonders auf das Vermeiden von H_2- und H_2O-Spuren zu achten, die infolge der großen Wandoberfläche und der stärkeren Erwärmung durch die Entladung noch leichter auftreten als bei den kugelförmigen Wechselstromröhren. Zu dem Zwecke wird das Rohr im Gasofen mehrere Stunden auf etwa 500° C erhitzt und während dieser Zeit ohne Kühlfalle mit der Ölpumpe auf etwa 10^{-3} bis 10^{-4} mm evakuiert. Erst dann wird die Kühlfalle vorgeschaltet und mit der Diffusionspumpe weitergepumpt. Es wird so eine Kondensation von Wasserdampf in der Kühlfalle weitgehend vermieden, die eventuell später

zu einer Verunreinigung des Entladungsrohres Anlaß geben könnte. Das Reinigen der Elektroden erfolgt wie bei der Wechselstromlampe durch Hochglühen in der Entladung, außerdem aber auch dadurch, daß die Elektroden mit einem kleinen Heiztransformator im Vakuum längere Zeit auf helle Gelbglut geheizt wurden. Das Einfüllen des Heliums aus dem Vorratsgefäß erfolgte, nachdem das Rohr mehrere Stunden bei 10^{-6} mm gepumpt worden war. Es muß sehr langsam geschehen, damit aus der Kühlfalle keine kondensierten Verunreinigungen mitgerissen werden, von

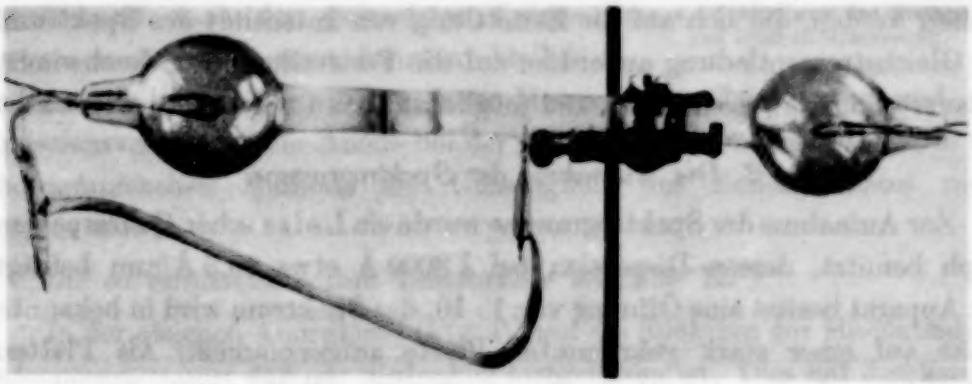


Fig. 3. Das Gleichstromrohr mit Sonde.

denen besonders das in der Falle in reichlichen Mengen vorhandene Quecksilber in Frage kam. Die Druckmessung erfolgte mit zwei Mc Leod-Manometern, mit denen Drucke zwischen 10^{-6} und 8 mm direkt abgelesen werden konnten. Noch höhere Drucke wurden mit einem kleinen U-Rohr-Manometer gemessen. Der Druckunterschied, der durch die Temperaturerhöhung bei brennender Entladung bedingt ist, war im allgemeinen nicht merklich, nur bei hohen Drucken und Stromstärken traten Druckänderungen bis zu 2 mm auf.

Die Prüfung des Reinheitsgrades läßt sich am einfachsten durch einfache Farbbeobachtung ohne irgendwelche Instrumente durchführen, da als Verunreinigungen erfahrungsgemäß nur Wasserstoff und Quecksilber zu befürchten waren. Besonders im Zustand der Glimmentladung vor dem Zünden des Bogens sind solche Farbunterschiede leicht zu erkennen; im Bogenstadium sind dann die Fremdlinien bei nicht zu langer Belichtungszeit oft nicht mehr erkennbar bis auf die OH-Banden, die mit erheblicher Intensität auftraten.

Weitere Kriterien für die Anwesenheit von Quecksilber sind der bei der Glimmentladung — vor dem Zünden des Bogens — auftretende bläuliche

Saum um die gelblichrosa aussehende Entladung sowie die Tatsache, daß bei Anwesenheit von Quecksilber die durch die große Intensität des Parheliumspektrums mit der grünen Linie 5015 Å bei kleinen Drucken auftretende Grünfärbung der Entladung wenn nicht überhaupt unterdrückt, so doch zu extrem kleinen Drucken verschoben wird. Die Größe des Druckes, bei der diese Erscheinung eintritt, hängt allerdings noch von den Rohrdimensionen und der Stromdichte ab, so daß hierfür allgemeingültige Regeln nicht angegeben werden können. Bei hinreichender Reinheit der Entladung von Quecksilber und Wasserstoff konnte sodann mit den Messungen begonnen werden, die sich auf die Ermittlung von Intensität des Spektrums, bei Gleichstromentladung außerdem auf die Feststellung der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen und möglichst auch ihrer Dichte erstreckten.

§ 2. Die Aufnahme der Spektrogramme.

Zur Aufnahme der Spektrogramme wurde ein Leiss scher Quarzspektrograph benutzt, dessen Dispersion bei λ 3000 Å etwa 15,5 Å/mm beträgt. Der Apparat besitzt eine Öffnung von 1 : 10, das Spektrum wird in bekannter Weise auf einer stark gekrümmten Platte aufgenommen. Als Plattenmaterial wurde benutzt: Agfa Phototechnische Platte A, die bei kleiner Allgemeinempfindlichkeit ein besonders feines Korn und große Unempfindlichkeit gegen Streulicht (Schleierbildung) zeigt, sowie die Agfa-Orange-Platte, deren erhöhte Empfindlichkeit eine angenehme Abkürzung der Expositionszeit zuließ. Die Entwicklung geschah bei allen Platten unter denselben Bedingungen.

Zur Bestimmung der Gradationskurve der Platte und, um die Linienintensitäten an ein bekanntes Intensitätsnormal anschließen zu können, wurde die Anode einer W-Punktlichtlampe mit planem Quarzfenster über einen Platin-Stufenkeil von Zeiss auf der Platte mit aufgenommen. Die Anordnung zeigt Fig. 4, die Lichtquelle Q steht im Brennpunkt der Linse L_1, die ganz ausgeleuchtet ist. Der Stufenkeil steht dann im parallelen Licht; er wird als selbstleuchtendes Objekt durch die Linse L_2 in der Spaltebene S des Spektrographen abgebildet [1]). Die Temperatur der Anode wurde während der Expositionszeit mehrere Male pyrometrisch bestimmt und im übrigen der Strom möglichst konstant gehalten. Stromschwankungen von mehr als 5% konnten mit Sicherheit ausgeschlossen werden, ihnen entspricht nach pyrometrischen Messungen eine Temperaturschwankung von $\pm 30^0$ bei 2140^0 K. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß solche Schwankungen

[1]) L. S. Ornstein, W. Moll u. H. C. Burger, Objektive Spektralphotometrie, Braunschweig, 1932 (Sammlung Vieweg 108/9), S. 83.

nur von kurzer Dauer gegen die gesamte Expositionszeit von einer Stunde waren. Um von der im Rot gemessenen schwarzen Temperatur des Wolframs auf die wahre Temperatur zu kommen, ist ein Emissionsvermögen des Wolframs von 0,43 für 2150° K und $\lambda = 6650$ Å angenommen[1]; für das Emissionsvermögen im untersuchten Gebiet von 2600 bis 3300 Å wurden Werte von Forsythe und Christison[2]) extrapoliert, wobei einmal zu berücksichtigen ist, daß die Oberflächenbeschaffenheit der Anode nicht genau ermittelt werden konnte und nach den gemachten Erfahrungen auch nicht ganz konstant bleibt, andererseits eine übermäßig genaue Messung der Temperatur und des Emissionsvermögens der Anode bei der unvermeidbaren Ungenauigkeit der photographischen Methode die Genauigkeit des Endergebnisses nicht bessern würde.

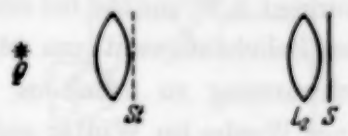


Fig. 4. Aufstellung des Stufenkeils zur Intensitätsmessung.

Die so ermittelte wahre Temperatur ist 2338° K.

In der gleichen Anordnung (Fig. 4) sind die Spektren der He-Entladung aufgenommen, nur daß der Stufenkeil fortgelassen ist. Dies hat den Zweck, daß die Belichtungszeit nicht übermäßig anwächst, während an der optischen Anordnung — abgesehen von den vermiedenen Reflexionsverlusten an der vorderen und hinteren Fläche des Stufenkeils — nichts geändert wird. Der Spalt hat bei allen Aufnahmen eine Breite von 10/100 mm, die Intensität des Kontinuums wird so erheblich gegen die bei schmalem Spalt vergrößert, bei den Linien werden die Fehler durch Nachbareffekt und dergleichen dabei möglichst vermieden, wenn die Schwärzung in der Linienmitte in Beziehung zur Intensität gesetzt wird.

Zur Bestimmung der Schwärzung wurden benutzt: ein objektiver Schwärzungsmesser mit einstufiger Verstärkung und Ablesung an einem Millivoltmeter, das Zeisssche Registrierphotometer des Potsdamer Astrophysikalischen Instituts[3]), ein registrierender Schwärzungsmesser von Schmidt und Haensch und ein Mollsches Registrierphotometer.

Die erhaltenen Kurven sind sämtlich auf gleichen Ausschlag umgerechnet und können somit wahlweise benutzt werden. Dies war schon deswegen nötig, weil nicht alle Aufnahmen mit sämtlichen Apparaten ausgemessen

---

[1]) W. E. Forsythe u. A. G. Worthing, Astrophys. Journ. **61**, 146, 1925. — [2]) W. E. Forsythe u. E. Christison, Journ. Opt. Soc. Amer. **20**, 396, 1930. — [3]) Herrn Dr. Brück danke ich für seine Unterstützung bei der Photometrierung.

werden konnten. Die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte weichen nicht wesentlich voneinander ab.

Es mag noch erwähnt sein, daß bei der Aufnahme der Photogramme auf die Zimmertemperatur geachtet werden mußte, da sich die Plattenempfindlichkeit durch Temperaturveränderungen erheblich änderte. Im Sommer z. B. mußte bei einer um etwa 10° C höheren mittleren Temperatur die Belichtungszeit um etwa 20 bis 30% verkürzt werden, um gleiche Schwärzung zu erhalten. Die endgültigen Aufnahmen wurden daher in einer Woche im Winter aufgenommen, wo sich auch in dem zur Verfügung stehenden großen Raum mit Hilfe der Dampfheizung die Temperatur bei 25°C konstant halten ließ. Es war dabei möglich, bei fünf Drucken und je fünf Stromstärken Spektrogramme aufzunehmen, so daß für jeden Wert von Druck und Stromstärke eine Aufnahme zur Verfügung stand. Infolgedessen ist nach vielfachen Erfahrungen die Genauigkeit nicht allzu hoch zu veranschlagen, da Material für Mittelwertbildungen fehlte. Es sei jedoch bemerkt, daß bei mehr Aufnahmen an jedem Punkt zwar die Genauigkeit der einzelnen Gruppen größer wurde, die Schwierigkeiten, aneinander anschließende Werte zu erhalten, jedoch wegen wachsender experimenteller Schwierigkeiten entsprechend zunehmen würden. Eine Vergrößerung der Gesamtgenauigkeit läßt sich schon wegen der Schwierigkeiten, eine Gasentladung in einem Gase, nicht Metalldampf, an verschiedenen Tagen hinreichend reproduzierbar zu machen, wohl nur schwer erreichen. Ein Beispiel sei weiter unten bei den gegen Variation der Versuchsbedingungen besonders empfindlichen Sondenmessungen angeführt.

§ 3. Die Sondenmessungen.

Die Sondenmessungen wurden jeweils während der Aufnahme des zugehörigen Spektrogramms ausgeführt, so daß sicher zusammengehörige Werte zum Vergleich kommen. Die experimentelle Anordnung geht aus Fig. 5 hervor, sie entspricht der üblichen Anordnung[1]) bis auf die Tatsache, daß die Sondenpotentiale meist gegen Anodenpotential gemessen wurden. Zur Messung der Sondenströme wurde ein Siemens-Instrument (1000 Ω, 3 Volt) für 3 mA und ein AEG-Milliamperemeter für 0,3 mA Vollausschlag benutzt, die in Serie geschaltet sind und von denen das empfindliche Instrument bei hohen Strömen kurzgeschlossen wird. Durch das Kurzschließen ändert sich der Ausschlag des gröberen Instruments nicht merklich, außerdem schließen die Instrumente ohne Sprung aneinander an. Die Ablese-

[1]) Vgl. z. B. R. Seeliger u. R. Hirchert, Ann. d. Phys. **11**, 817, 1931.

genauigkeit ist $2 \cdot 10^{-5}$ bzw. 10^{-6} Amp. Die Sondenströme wurden stets kleiner als 1 mA gehalten, da nur bei genügend kleinen Sondenströmen damit gerechnet werden kann, daß der Hauptstrom nicht beeinflußt wird; das Verhältnis von höchstens 200 : 1 von Haupt- : Sondenstrom dürfte erfahrungsgemäß dieser Anforderung genügen. Zur gleichzeitigen Messung des Sondenpotentials gegen Anode dient ein elektrostatisches Voltmeter von Hartmann & Braun, das mit Sicherheit meßbare Ströme nicht durchläßt. Die Spannungsquelle ist eine Anodenbatterie, die mit einem Potentiometer von 30000 Ω überbrückt ist; die Konstanz dieser Spannungsquelle war bei nicht zu lange gebrauchten Batterien stets hinreichend, wenn die Gesamtablesung nur einige Sekunden dauerte.

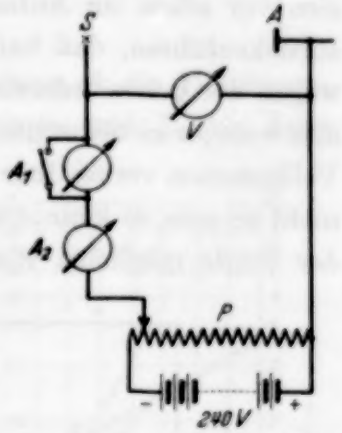


Fig. 5. Schaltschema für die Sondenmessungen.

Die Form der Sonde wurde verschiedentlich variiert, um die Eignung der verschiedenen Sonden zu prüfen. Besonderes Interesse war der Bestimmung der Elektronenkonzentration zugewandt, zu ihrer Bestimmung ist eine Sonde mit möglichst kleiner Oberfläche wünschenswert. Es wurde daher versuchsweise eine Sondenform benutzt, bei der der als Sonde in die Entladung eingeführte W-Draht in die Quarzzuführung so eng wie möglich eingeführt ist und bei der das der Entladung zugekehrte Ende der Sonde eben abgeschliffen ist. Die Sonde hat dann eine Oberfläche, die dem kreisförmigen Querschnitt des Drahtes entspricht. Obwohl sich solche Sonden bei sehr kleinen Belastungen und besonders auch bei den schwereren Edelgasen bewährten, wurde schließlich von ihrer Verwendung in Helium und bei höheren Stromstärken abgesehen, weil sich mit der Zeit doch Unzuträglichkeiten herausstellten. Diese bestehen hauptsächlich darin, daß die Oberfläche sich mit der Zeit ändert, vor allem dadurch, daß das Wolfram oberflächlich zerstäubt und in der Umgebung den Quarz leitend macht, so daß die wirksame Oberfläche nicht definiert ist. Die endgültige Form der Sonde ist die, daß ein dünner W-Draht benutzt wird, der bis auf 2 mm mit Quarz überzogen ist und mit dem freien Ende in die Entladung hineinreicht. Die genaue Konzentrationsbestimmung der Elektronen wurde dadurch wegen der nicht mehr genügend definierten Oberfläche und der außerdem bei der Größe dieser Fläche zur Erreichung des Sättigungsstromes nötigen hohen Stromstärke, die die Entladung unzulässig stark verändern würde, aufgegeben; die mit der oben erwähnten

flachen Sonde ermittelten Werte wurden benutzt und diese Sonde nur zu Temperaturmessungen verwendet.

Besondere Aufmerksamkeit erfordert die Oberfläche der Sonde, die sich vor allem im Anfang häufig ändert. Diese Änderungen sind darauf zurückzuführen, daß beim Einschmelzen in Quarz die Wolframoberfläche wegen der hohen Arbeitstemperatur oxydiert; bei Glaseinschmelzungen ist dies weniger zu befürchten, da die Temperaturen hierbei nicht so hoch liegen. Vollkommen vermeidbar scheint diese Oxydhaut beim Arbeiten mit Quarz nicht zu sein, es kommt nur darauf an, daß sie sich während der Benutzung der Sonde möglichst wenig ändert. Wie eine solche Oberflächenänderung

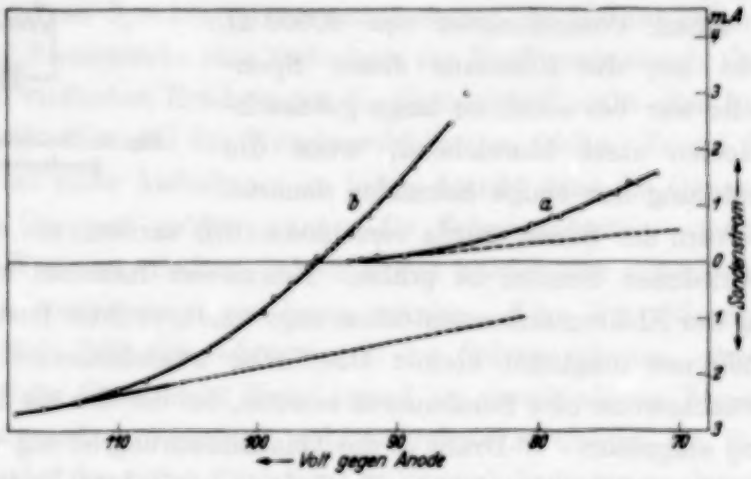


Fig. 6. Lineare Sondencharakteristiken bei verschiedener Oberfläche.

wirkt, zeigen die Fig. 6 und 7, bei denen die linearen und halblogarithmischen Charakteristiken derselben Sonde wiedergegeben sind, mit *a* ist die zuerst gemessene Wertereihe bei verunreinigter Oberfläche, bei *b* die nach plötzlicher Änderung neu aufgenommene Charakteristik dargestellt. Aus der halblogarithmischen Darstellung ist zu erkennen, daß die nichtgeraden Charakteristikformen (*S*-Charakteristiken), die in der Literatur mehrfach erwähnt werden, wohl auf Unregelmäßigkeiten der Sondenoberfläche zurückzuführen sind, wenn nicht besondere Verhältnisse, wie das Vorhandensein schneller Primärelektronen[1]) an der Kathode, diese Form der Charakteristik bedingen. Bei jedem Druck und jeder Stromstärke wurde während der photographischen Aufnahme eine Gruppe von Meßreihen ausgeführt, die den Zusammenhang von Sondenstrom und Sondenpotential ergibt. Nach der Annahme über die Existenz einer Maxwellschen Geschwindig-

[1]) I. Stübing, Helv. Phys. Acta **8**, 165, 1935.

keitsverteilung der Elektronen[1]) wird üblicherweise die Strom-Spannungscharakteristik der Sonde im halblogarithmischen Maßstab gezeichnet, das entspricht der Darstellung

$$\log i = \text{const} + \frac{eV}{kT},$$

wobei i der Elektronenstrom, e die Elektronenladung, k die Boltzmann-Konstante, V die Voltgeschwindigkeit der Elektronen und T ihre Äquivalenttemperatur sind. Dieser Darstellung entspricht eine Gerade als halblogarithmische Charakteristik, ihre Neigung

$$\frac{\mathrm{d}\log i}{\mathrm{d}V} = \frac{5040}{T}$$

ist ein Maß für die Äquivalenttemperatur, die vermittelst der Beziehung

$$eV = \tfrac{3}{2}kT,$$

$$7750^0\,\mathrm{K} = 1\ \text{Volt}$$

in Voltgeschwindigkeiten umzurechnen ist. Der Punkt R in Fig. 7 gibt das Raumpotential an der Stelle der Sonde, der zugehörige Elektronenstrom, dividiert durch die Sondenoberfläche, ergibt die mittlere Stromdichte J des Elektronenstromes und damit die Konzentration N^- der Elektronen:

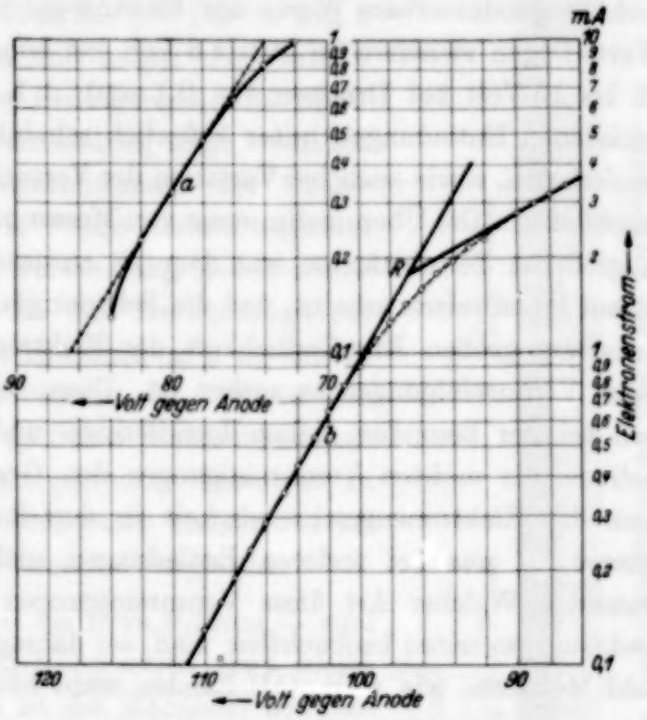


Fig. 7. Halblogarithmische Charakteristik zu Fig. 6.

$$N^- = \frac{J}{e}\cdot\sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}$$

mit der Elektronenmasse m. Infolgedessen wurde jede lineare Charakteristik nach Extrapolation des Ionenstromes durch eine Gerade in eine halblogarithmische Charakteristik — log Elektronenstrom : Sondenpotential umgezeichnet und aus der Neigung der halblogarithmischen Geraden die Elektronentemperatur, d. h. also die mittlere Energie der Elektronen bei angenommener Maxwell-Verteilung, sowie möglichst auch die Konzentration

[1]) I. Langmuir u. H. Mott-Smith, Phys. Rev. **28**, 727, 1928; I. Langmuir, ZS. f. Phys. **46**, 27, 1928.

ermittelt. Die Tatsache, daß die halblogarithmische Charakteristik eine Gerade liefert, ist bekanntlich direkt ein Beweis für das Vorhandensein einer Geschwindigkeitsverteilung nach dem Maxwellschen Gesetz.

Bei den Messungen war außerdem zu berücksichtigen, daß die Langmuirsche Sondenmethode gerade in Helium auf vorerst dem Charakter nach unbekannte experimentelle Schwierigkeiten stoßen würde, wie schon Seeliger und Hirchert (a. a. O.) bemerken. Es gelang in der Tat durchaus nicht, reproduzierbare Werte der Elektronentemperatur zu erhalten (die Werte liegen zwischen im Mittel 8 Volt bei hohen Drucken und im Mittel 12 bis 15 Volt bei Drucken von 0,1 mm), d. h. Werte, die sich bei verschiedenen Entladungen unter äußerlich scheinbar gleichen Verhältnissen wiederholen, sowie auch bei Variation der Versuchsbedingungen aneinander anschließen. Die Übereinstimmung von Messungen an derselben Entladung in größeren Zeitabständen war dagegen ausgezeichnet, ein Umstand, der darauf hinzuweisen scheint, daß die Schwierigkeiten der Messung in einer besonders großen Empfindlichkeit der Elektronentemperatur in Helium gegen Verunreinigungen zu suchen ist. Diese Annahme liegt zudem nahe, weil bei der besonders hohen Ionisierungs- und Anregungsspannung des Heliums die meisten Verunreinigungen den Gradienten herabsetzen, also auch die Elektronengeschwindigkeit in derselben Richtung beeinflussen müssen — was bei anderen Entladungen nicht notwendig einzutreten braucht. Welcher Art diese Verunreinigungen sind und warum sie im Spektrum so selten beobachtbar sind, sei dahingestellt; anzunehmen sind wohl Moleküle, wie z. B. OH-Banden recht häufig beobachtet wurden[1]).

Eine jüngst erschienene Arbeit von Stübing (a. a. O.) gibt einen neuen Anhaltspunkt für die Erklärung der Schwierigkeiten, in He Elektronentemperaturen zu messen, indem auf die große freie Weglänge der Elektronen hingewiesen wird und noch bei 190 mm Druck das Vorhandensein schneller primärer Elektronengruppen nachgewiesen wird.

Abschnitt 2. Ergebnisse.

Die zunächst allein untersuchte Frage des Auftretens der Grenzkontinua geht aus von der Tatsache, daß erfahrungsgemäß Rekombination unter Ausstrahlung bei geeigneten Versuchsbedingungen bei Elementen mit Dublettspektren recht leicht zu erhalten sind[2]), daß Elemente mit Singulett-

[1]) Über das Auftreten der OH-Banden in He vgl. O. Oldenberg, Phys. Rev. 37, 194, 1931 und eine demnächst erscheinende experimentelle Arbeit über die Temperaturbestimmung in der Entladung mit Hilfe dieser Banden. — [2]) Vgl. z. B. H. Krefft, a. a. O.

Triplettspektren jedoch auffällig schwache Volumenrekombination zeigen. Diesbezügliche Versuche[1]) benutzen daher nicht das Plasma der positiven Säule, sondern schaffen künstlich die geeigneten Versuchsbedingungen.

Es zeigte sich nun, daß die in der Einleitung angedeuteten Vermutungen über Unterschiede im Erscheinen des Grenzkontinuums in Gleich- und Wechselstromentladungen zutreffen[2]). Die in Fig. 8 wiedergegebenen Spektrogramme zeigen die Verhältnisse jeweils unter optimalen Bedingungen. Das Spektrogramm der Wechselstromentladung zeigt besonders stark ausgeprägt das Grenzkontinuum der Ortho-Helium-Hauptserie $2\,^3S - m\,^3P$ mit der Seriengrenze bei 2600 Å. Bei dem zur Verwendung gekommenen hohen Druck von 12 mm ist das Hervortreten der Triplettlinien eine bekannte Erscheinung[3]), sie beruht außer auf der relativen Verstärkung der Triplettlinien hier auch noch auf der größeren Rekombinationswahrscheinlichkeit der Triplettniveaus. Diese ist zu erkennen, wenn man die Intensitäten und Linien bei verschiedenen Drucken miteinander vergleicht.

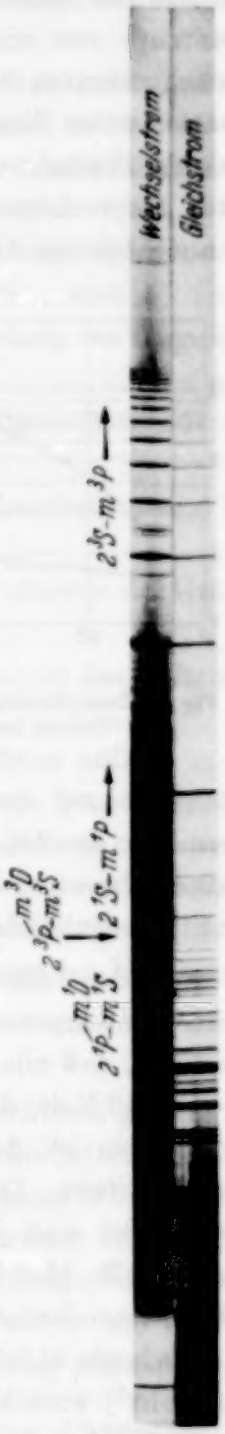


Fig. 8. Spektren der Heliumentladung bei Gleich- und Wechselstrom.

Bei kleinen Drucken — bis etwa 0,2 mm — sind die Singulett- und Triplett-Hauptserien etwa gleich stark, bei den Nebenserien ist die Intensität des Singulettsystems stets sehr klein und wird erst bei extrem kleinen Drucken mit der des Triplettsystems vergleichbar; die zu den Serien gehörenden Rekombinationskontinua sind jedoch verschieden intensiv, das Kontinuum der Triplettserie ist stets viel stärker als das der entsprechenden Singulettserie. In Fig. 9 sind die Verhältnisse für eine Wechselstromentladung dargestellt, die Intensitäten im Kontinuum sind auf gleiche Intensität entsprechend hoher Serienlinien mit gleicher Laufzahl umgerechnet. Als Intensität im Kontinuum ist dabei die Intensität im Maximum

[1]) S. auch H. Kessel, F. L. Mohler, C. Boeckner u. a. — [2]) S. auch H. W. Webb u. D. Sinclair, Phys. Rev. **37**, 182, 1931. — [3]) Vgl. z. B. die Utrechter Dissertation von H. Gerritsen, Amsterdam 1933, Fig. 21.

genommen, die gegen den Anfang des Kontinuums ein wenig nach Violett verschoben ist.

Bei der Gleichstromentladung (Fig. 8) ist von der Rekombination überhaupt nur eine Andeutung vorhanden, es gelang nicht, ein echtes Grenzkontinuum von meßbarer Stärke zu erhalten. Daß jedoch Rekombination unter Strahlung wahrscheinlich noch auftritt, geht wohl einerseits aus dem Aussehen der letzten Serienlinien hervor, andererseits aus den unten besprochenen Messungen des Intensitätsverlaufes in der Serie. Es ist auch bei den Gleichstromaufnahmen deutlich zu erkennen, daß nur die Triplettserien ein merkliches Grenzkontinuum zeigen, auf der wiedergegebenen Aufnahme besonders die Nebenserie; die Singulettthauptserie ist relativ stark ($p = 2$ mm); die Abhängigkeit der Intensität von der Stromstärke ist groß, während bei 0,5 Amp. das Grenzkontinuum auf der Platte gerade zu erkennen ist, ist es bei 1,0 Amp. schon sehr deutlich, der Stromzunahme um 100% entspricht eine Intensitätszunahme um den Faktor 5; die Intensität geht etwa mit dem Quadrat der Stromstärke, der Exponent liegt zwischen 1,8 und 2,4.

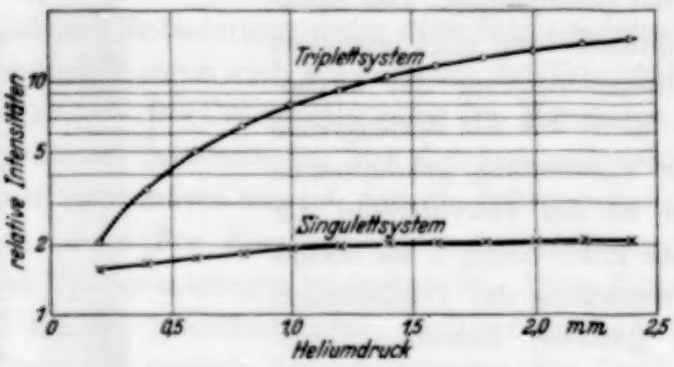


Fig. 9. Dampfdruckabhängigkeit der Grenzkontinua in Helium bei Wechselstrom 0,5 Amp.

Eine deutliche Abhängigkeit der Intensitäten im Kontinuum von der Elektronentemperatur ließ sich nicht nachweisen. Möglicherweise liegt das daran, daß alle beobachteten Elektronentemperaturen sehr hoch lagen, bei etwa 10 Volt, die relative Änderung mit Druck und Stromstärke daher nur so klein ist, daß sie auf den Spektrogrammen nicht merklich in Erscheinung tritt. Die Intensitätsänderungen mit dem Druck und mit der Stromstärke sind jedenfalls für sich viel deutlicher, wobei noch immer dahingestellt bleibt, wieweit die Messung der Elektronentemperatur in Helium reproduzierbare Werte liefert.

Die heute übliche Deutung der Grenzkontinua geht auf eine Bemerkung von Bohr[1]) zurück. Zu erklären sind dabei folgende experimentell beobachtete Erscheinungen:

[1]) N. Bohr, Phil. Mag. **26**, 1, 1913.

1. Zustandekommen der Grenzkontinua überhaupt: ein Kontinuum im Atomspektrum.

2. Das Kontinuum greift (oft sehr weit) in die Serie hinein, die höchsten Serienglieder sind dann nicht mehr beobachtbar.

3. Die Intensität im Kontinuum fällt nach einem Maximum (auf der langwelligen Seite der Grenze) nach Violett schnell ab.

4. Die Intensität im Kontinuum nimmt dementsprechend mit fallender Elektronengeschwindigkeit zu.

5. Die Kontinua schließen an an die am stärksten angeregten Serien im Spektrum, welche nicht notwendig die Resonanzserien sind.

6. Das Kontinuum ist bei Dublettspektren recht einfach, bei Singulett-Triplettspektren nur schwer zu erhalten.

7. Die Intensität der Grenzkontinua nimmt im allgemeinen mit zunehmendem Atomgewicht ab.

8. Die Linien der beobachteten Serien mit hohen Laufzahlen sind bei Auftreten der Grenzkontinua stark verbreitert.

9. Der Intensitätsabfall längs der Serie nimmt bei Auftreten der Grenzkontinua langsamer ab als im Normalfall.

10. Mit dem Erscheinen der Grenzkontinua verknüpft ist das Auftreten verbotener Linien.

11. Im Kanalstrahl tritt kein Rekombinationsleuchten auf.

Nach Bohr kommt nun das Kontinuum dadurch zustande, daß ein Ion mit einem Elektron, das kinetische Energie besitzt, zu einem normalen oder angeregten Atom rekombiniert, wobei die Summe von Ionisierungsarbeit aus dem unteren Niveau und kinetischer Elektronenenergie als Lichtquant abgestrahlt wird, so daß sich jede Frequenz im Kontinuum zusammensetzt als

$$h\nu_k = E_{\text{kin}} + \text{Ionisierungsarbeit}.$$

Nachdem so das Auftreten eines Kontinuums im Atomspektrum geklärt ist, seien die weiteren Erscheinungen, soweit sie für uns weiterhin interessant sein werden, kurz besprochen. Das Hineingreifen des Kontinuums in die Serie ist von allen Beobachtern gefunden worden[1]), mit der Deutung beschäftigen sich besonders Dewey und Robertson[2]), Kuhn[3]) und Kudar[4]). Alle Erklärungen gehen zurück auf die Überlegungen von Debye und Holtsmark[5]). Das Hineingreifen in die Serie ist auf die Wirkung starker Felder

[1]) Siehe oben. — [2]) J. M. Dewey u. H. P. Robertson, Phys. Rev. **35**, 155 u. 1439, 1930; Nature **121**, 709, 1928; Phys. Rev. **31**, 973, 1928. — [3]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **61**, 805, 1930. — [4]) J. Kudar, ebenda **57**, 705, 1929. — [5]) P. Debye, Phys. ZS. **18**, 428, 1917; J. Holtsmark, ebenda **20**, 88, 1919.

in der Entladung zurückzuführen, die höchsten Atomterme sind dadurch nicht mehr als stabile Terme anzusehen, sondern es besteht eine bestimmte Wahrscheinlichkeit für einen Auger-Prozeß (Übergang des Elektrons aus dem Term in das Kontinuum), die für hohe Terme eben so groß wird, daß die Serie vor der im ungestörten Falle erreichbaren Grenze abbricht[1]). Wegen der schon vorher merklichen Ionisierungswahrscheinlichkeit beginnt also das Kontinuum vor der Abbruchstelle, erreicht dann seine Maximalintensität an dieser Stelle und fällt entsprechend der Abnahme des Rekombinationsquerschnitts[2]) mit zunehmender Elektronengeschwindigkeit (Frequenz im Kontinuum) ab. Die unter 8 angeführte Verbreiterung der höheren Serienglieder ist zum Teil ebenfalls auf das Wirken dieser Plasmafelder zurückzuführen, es entstehen Stark-Effektverbreiterungen sowie verbotene Übergänge in recht merklicher Intensität[3]).

Mit dem Elementarprozeß der freien Rekombination wohl nicht erklärbar sind besonders die Erscheinungen 5 und 6. Das Ion hat jeweils ein anderes Termsystem als das Atom, es ist nicht verständlich, auf welche Weise die Rekombination gerade in die oberen Terme der am stärksten angeregten Serien des Atoms gehen soll. Die Übergänge vom Ion zum Atom sollten eine von den Entladungsbedingungen unabhängige Wahrscheinlichkeit haben, so daß sich die Kontinuumsintensitäten unabhängig von allen äußeren Bedingungen auf die verschiedenen Serien verteilen[4]). Die Tatsache aber, daß die Intensität des Kontinuums der Bergmann-Serien bei Krefft z. B. erst dann merklich wird, wenn die Serie infolge von Drucksteigerung merklich angeregt wird, legt die Vermutung nahe, daß außer den Ionen auch die Atome selbst an der Erzeugung des Grenzkontinuums beteiligt sind. Diese Vermutung wird dadurch bestärkt, daß auch der bemerkenswerte Unterschied im Verhalten z. B. von Alkali- und Erdalkalimetallen wohl nicht auf Eigenschaften der Ionen zurückzuführen ist. Es bleibt nämlich unverständlich, warum gerade das Alkaliion einen so großen Wirkungsquerschnitt für Rekombination zeigen soll, wo doch das Alkaliion Edelgaskonfiguration und damit in bekannter Weise einen *kleinen* Wirkungsquerschnitt besitzen sollte. Ebenfalls die Tatsache, daß die im Kanalstrahl einzig vorhandenen Ionen nicht unter Ausstrahlung rekombinieren, deutet darauf hin, daß die freie Rekombination relativ selten auftritt. An Stelle

---

[1]) C. Lanczos, ZS. f. Phys **68**, 204, 1931. — [2]) C. Boeckner, Bur. Stand. Journ. Res. **6**, 277, 1931; E. Davidoy, Phys. ZS. d. Sow.-Union **5**, 432, 1934; E. Fues, Ann. d. Phys. **81**, 195, 1926; E. A. Milne, Phil. Mag. **47**, 209, 1924; W. Wessel, Ann. d. Phys. **5**, 611, 1930. — [3]) H. Krefft, a. a. O. — [4]) Vgl. Hdb. Geiger-Scheel, Bd. XXIV/1, S. 440 ff.

der freien Rekombination, wie sie durch Fig. 10a schematisch dargestellt wird, möchten wir daher geneigt sein, einen neuen Elementarprozeß, der etwa als „quasifreie Rekombination" zu bezeichnen wäre, nach Art des Schemas Fig. 10b anzunehmen[1]). Dieser Vorgang ist folgendermaßen zu beschreiben: Eines der hochangeregten Atome, wie sie in den oberen Termen der intensiven Serien hinreichend häufig vorhanden sind, befindet sich in einem so starken Plasmafeld, daß das „Leuchtelektron" praktisch als frei zu betrachten ist — wie oben schon anläßlich des Hineingreifens des Kontinuums in die Serie angenommen. Dieses quasifreie Elektron kann — so nehmen wir weiter an — sich gegen eines der freien Elektronen des Plasmas austauschen, wobei

1. die Lebensdauer des Terms verkürzt, die zugehörige Linie also entsprechend verbreitert wird;

2. ein Grenzkontinuum auftritt, in dem jede Frequenz dem Energieunterschied zwischen dem anfänglich freien und dem schließlich freien Elektron zuzüglich der Energieänderung des Atoms entspricht.

3. die Geschwindigkeit der Plasmaelektronen durch die dauernde Nachlieferung langsamer Elektronen unter Vernichtung schnellerer herabgesetzt wird;

Dieser Vorgang nun vermag wenigstens alle die Erscheinungen zu klären, bei denen wir oben die Mitwirkung von hochangeregten Atomen als wahrscheinlich annehmen mußten. Insbesondere gehören hierzu alle die Erscheinungen, bei denen das Termsystem des Atoms selber einen Einfluß auf die Intensität des Grenzkontinuums hat. Vor allem sind dies: das starke Auftreten der Rekombination bei Atomen mit Dublettspektren sowie das Anschließen der Grenzkontinua an die am stärksten angeregten Serien. In jedem Falle ist zu berücksichtigen, daß das quasifreie Elektron des Atoms sich in einem wohldefinierten Term befindet, aus dem zwar eine recht große Ionisierungswahrscheinlichkeit besteht, dessen Termeigenschaften — Multiplizität, Quantenzahlen, Übergangswahrscheinlichkeiten nach unten u. a. — dadurch nicht notwendig geändert werden.

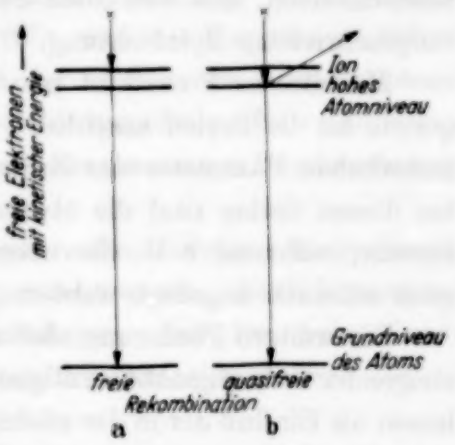


Fig. 10. Termschema der Rekombination.

[1]) Vgl. auch J. Franck, ZS. f. Phys. **47**, 509, 1928.

Zur Erklärung der großen Rekombinationsintensität sei an das Modell des Spinelektrons erinnert und die Zusammensetzung der Vektoren für die Termdarstellung. In der Näherung, bei der die Spinbahn-Wechselwirkung noch nicht berücksichtigt ist, ist dem Leuchtelektron des Alkaliatoms noch keine Spinrichtung vorgeschrieben; es befindet sich im Coulomb-Feld eines Alkaliions (Edelgasrumpfes). Dem freien Elektron, das sich mit ihm austauschen will, ist damit auch keine Achsenrichtung vorgegeben, so daß der gesamte Wirkungsquerschnitt des hochangeregten Atoms ausgenutzt werden kann, der sicher sehr groß ist. Bei einem hochangeregten Erdalkaliatom dagegen ist das Feld, in dem sich das Leuchtelektron bewegt, durch die Anwesenheit eines zweiten *s*-Elektrons außerhalb des Edelgasrumpfes modifiziert, so daß schon — wie aus dem Vorhandensein zweier Termsysteme hervorgeht — in der benutzten ersten Näherung dem Leuchtelektron eine Spinrichtung (parallel oder antiparallel) vorgeschrieben ist. Dementsprechend müssen wir fordern, daß auch das in den Term hineingelangende vorher freie Elektron eine bestimmte Richtung seiner Achse einnehme. Von allen vorkommenden Stößen, bei denen ja die Richtungen der Atom- und Elektronenachse statistisch verteilt sind, kann somit nur ein Teil zur Rekombination beitragen, und zwar mindestens die Hälfte, wenn jeder geeignete Stoß auch zur Rekombination führt. Wegen der Unschärferelation nämlich sind dem Elektron nur zwei verschiedene Richtungen beim Stoß zuzuschreiben, und von allen Stößen hat dann mindestens die Hälfte die vorgeschriebene Spinrichtung.

Mit diesem Prozeß ist nun erklärlich, wieso die Rekombination sich gerade an die Serien anschließt, die infolge der Wahl der willkürlich veränderlichen Parameter der Entladung gerade am stärksten angeregt sind: bei diesen Serien sind die oberen Zustände der Linien hinreichend häufig besetzt, während z. B. die oberen Niveaus der Resonanzserie etwa nur ganz schwach angeregt werden.

Die weitere Forderung, daß die Rekombinationswahrscheinlichkeit mit steigender Ordnungszahl im allgemeinen abnimmt, dürfte sich alsdann deuten lassen als Einfluß der in der nächsten Näherung zu berücksichtigenden Spinbahn-Wechselwirkung, die die Größe der Multiplettaufspaltung bewirkt. Diese Aufspaltung nimmt mit der Ordnungszahl zu und zeigt dadurch an, daß die Kopplung Spin-Bahn fester wird, d. h. daß der energetische Unterschied zwischen zwei Lagen des Elektrons mit verschiedener Spinrichtung (m_s) sehr groß wird. Wir müssen nun annehmen, daß die Wahrscheinlichkeit eines zum Austausch führenden Stoßes mit der Festigkeit der Kopplung zusammenhängt, auf welche Weise jedoch dieser Mechanismus arbeitet,

ist vorerst unklar. Es soll jedoch demnächst versucht werden, durch direkte Berechnung der Wahrscheinlichkeiten der quasifreien Rekombination auch diese Frage zu klären.

Es bleiben nur noch einige Fragen offen, die auch durch die quasifreie Rekombination nicht ihre volle Deutung finden. So ist vor allem bei der Abhängigkeit des Rekombinationsquerschnitts von der Relativgeschwindigkeit der Partner keine hinreichende Übereinstimmung vorhanden. Milne[1]) konnte aus thermodynamischen Gleichgewichtsbetrachtungen schließen,

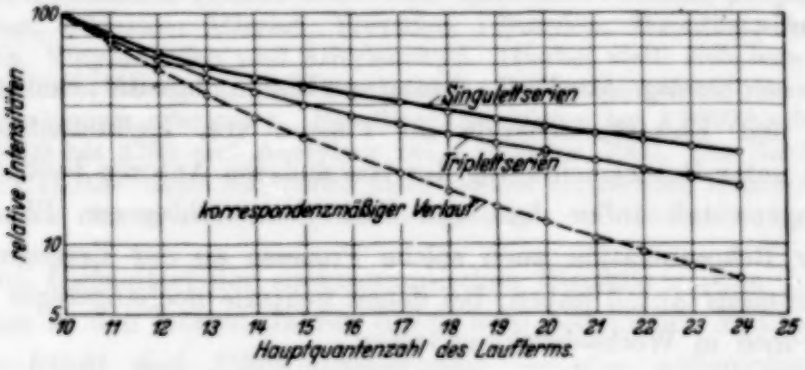


Fig. 11. Intensitätsverlauf in den Serien von Ortho- und Para-Helium.

daß unter gewissen Bedingungen, wie sie z. B. in den Sternatmosphären vorliegen, der Querschnitt mit der zweiten Potenz der Relativgeschwindigkeit abfällt. Das dabei vorausgesetzte thermodynamische Gleichgewicht ist nun bei Gasentladungen sicher nicht erfüllt, und das Experiment liefert einen Abfall des Wirkungsquerschnitts mit der zweiten bis vierten Potenz der Geschwindigkeit. Inwiefern der Prozeß der quasifreien Rekombination hier eine Abhilfe schaffen kann, muß ebenfalls der genaueren Durchrechnung überlassen bleiben.

Zum Schluß sei noch auf eine besondere Beobachtung hingewiesen, die am Intensitätsabfall längs der Serie gemacht wurde. Nach korrespondenzmäßigen Betrachtungen wäre anzunehmen, daß für hohe Laufzahlen n die Übergangswahrscheinlichkeiten der Serienlinien wie

$$a_{ik} = \frac{1}{n^3}$$

abnehmen sollten[2]), die Intensitäten also bis auf die Frequenzkorrektion ebenso. Es zeigte sich nun, daß die Intensitäten in den Serien des Heliumspektrums sämtlich nicht nach diesem Gesetz abfallen, sondern flacher.

[1]) E. A. Milne, Phil. Mag. **47**, 209, 1924; Monthl. Not. **85**, 750, 1925. — [2]) A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, Wellenmechan. Ergbd.; A. Kupper, Ann. d. Phys. **86**, 511, 1928.

Möglicherweise ist dies dem Einfluß der freien Rekombination zuzuschreiben, durch die die oberen Terme zusätzlich aufgefüllt werden. Wie Fig. 11 zeigt, fällt die Intensität aber auch verschieden steil ab, je nach dem Termsystem, dem die betrachtete Serie angehört, verschiedene Serien desselben Termsystems unterscheiden sich jedoch fast nicht. Dieser Befund ist sehr überraschend, eine Erklärung konnte dafür nicht gefunden werden, wenn man nicht an Präionisation denken will, durch die die Lebensdauern der oberen Terme verkürzt und die von ihnen ausgehenden Linien geschwächt werden, ähnlich wie oben das Hineingreifen des Kontinuums in die Serie erklärt wurde.

Zusammenfassung. Aus Beobachtung von Linienintensität, Kontinuumsintensität und Elektronenenergie im Plasma von Heliumentladungen ergibt sich unter Berücksichtigung der von anderen Autoren beobachteten Erscheinungen, daß außer dem von Bohr vorgeschlagenen Elementarprozeß der Rekombination auch solche Prozesse an der Erzeugung des Grenzkontinuums Anteil haben, bei denen neutrale hochangeregte Atome mit Elektronen in Wechselwirkung treten.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1934 bis 1935 auf Veranlassung von Herrn Dr. Rompe in dem Forschungslaboratorium der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung angefertigt. Herrn Prof. Pirani und Herrn Dr. Rompe danke ich für vielfache Unterstützung mit Rat und Tat.

Absorptionsuntersuchungen an Kohlenwasserstoffen im nahen Ultraroten.

II. Gasförmige Paraffine, Olefine und Acetylene.

Von **P. Gänswein** und **R. Mecke** in Heidelberg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1936.)

Im Spektralbereich λ 10000 bis 7000 Å werden die Absorptionsspektren der folgenden einfachen Kohlenwasserstoffe untersucht: Äthan, Propan, n-Butan, n-Pentan, n-Hexan; Äthylen, Propylen, i-Butylen, Butadien; Acetylen, Diacetylen, Vinylacetylen und Äthylenoxyd. Hierbei stellt sich heraus, daß den verschiedenen Sättigungsgraden getrennte Absorptionsgebiete der dritten CH-Oberschwingung zukommen. Paraffine absorbieren bei λ 8950 bis 9150, Olefine bei λ 8600 bis 8750 und Acetylene bei λ 7850 bis 7900. Die Zahl der gleichartigen CH-Bindungen macht sich nicht in einer vermehrten Bandenaufspaltung, sondern nur in einer entsprechend gesteigerten Absorption bemerkbar.

Die Hilfsmittel der spektroskopischen Strukturanalyse der Moleküle erfuhren in den letzten Jahren durch zwei bedeutende Entdeckungen — *Raman-Effekt* und *Ultrarotphotographie* — eine außerordentliche Bereicherung. Während das Raman-Spektrum die in dem schwer zugänglichen ultraroten Spektralgebiet auftretenden Kernschwingungen der Moleküle in das photographisch leicht erfaßbare, sichtbare und ultraviolette Gebiet verlagert, gestattet die Ultrarotphotographie durch die Auffindung und Herstellung neuer, empfindlicher Sensibilisatoren — hauptsächlich durch die *Agfa* — heute auch bei der großen Dispersion eines Konkavgitters mit erträglichen Belichtungszeiten bis zu etwa 1,2 μ zu kommen.

In diesem Gebiet des nahen Ultraroten liegen nun die Ausläufer der Rotationsschwingungsspektren von Molekülen mit der Gruppe XH, so z. B. Ober- und Kombinationsschwingungen der CH-Frequenz, die bei der Möglichkeit einer vollkommenen Deutung sehr genauen Aufschluß über den sterischen Aufbau dieser Moleküle vermitteln können[1]).

Bei den zweiatomigen Molekülen ist diese Deutung in großem Ausmaß gelungen. Bedeutend schwieriger gestaltet sie sich jedoch bei den mehratomigen, und zwar infolge der stark vermehrten Schwingungsmöglichkeit, doch können, wie schon mehrfach betont wurde[2]), unter gleichzeitiger Zuhilfenahme ultraroter, ramanspektroskopischer und molekularinterferometrischer Ergebnisse heute schon in vielen Fällen eine Reihe von Aussagen über den Bau mehratomiger Moleküle gemacht werden.

---

[1]) R. Mecke, Phys. ZS. **30**, 907, 1929. — [2]) R. Mecke, Leipziger Vorträge 1931.

Der Vorteil der photographischen Ultrarotmethode liegt neben dem der lichtintegrierenden Eigenschaft und damit der weit größeren Empfindlichkeit der photographischen Platte gegenüber anderen Methoden (z. B. der thermischen) in einem wesentlich gesteigerten Auflösungsvermögen und einer erhöhten Meßgenauigkeit.

Allerdings ist man in dem für diese Untersuchungen in Frage kommenden Spektralbereich auf die oft nicht leicht zu deutenden, außerdem auch recht intensitätsschwachen Oberschwingungen angewiesen, doch bieten diese bei der Messung kleiner und kleinster Frequenzverschiebungen wiederum den wesentlichen Vorteil, daß in der v-ten Oberschwingung geringfügige Änderungen der Eigenschwingungen auch um etwa das v-fache vergrößert auftreten, also leichter erfaßbar werden.

Bereits früher[1]) wurde gelegentlich einer kurzen Zusammenfassung der Ergebnisse spektroskopischer Konstitutionsbestimmungen durch die Ultrarotphotographie die ganze Problemstellung in ihren wesentlichen Zügen skizziert. Inzwischen sind auch die ausführlichen Arbeiten über zwei der dort angeführten Teilprobleme erschienen, nämlich über den Einfluß des Aggregatzustandes auf Bandenlage und Bandenform (Teil I)[2]), sowie über den Zusammenhang zwischen Absorptionsstärke und Zahl der CH-Valenzen[3]). Aufgabe dieser Untersuchung ist es nun, bei möglichst einfachen, gasförmigen Kohlenwasserstoffen Aufklärung über den Einfluß des Sättigungscharakters der Verbindung zu gewinnen, während in der folgenden Arbeit der Einfluß einer bestimmten Atomart — der Halogene — auf die Bandenlage untersucht wird. Der vierte Teil dieser Untersuchungsreihe bringt dann die mehr theoretischen Fragen der Bandendeutung auf Grund eines mechanischen Molekülmodells. Die wichtigen Fragen des Mitschwingens anderer Atome, des Resonanzeffektes gleichartiger CH-Valenzen und des Einflusses der Anharmonizität der Bindung auf die Frequenzlage werden dort untersucht.

Wenn wir — wie hier in Teil II — uns zunächst auf gasförmige Substanzen beschränken, so müssen wir gleichzeitig die experimentellen Schwierigkeiten langer Absorptionswege und die der Beschaffung der hierfür erforderlichen Gasmengen[4]) von nicht immer leicht in genügender Reinheit herstellbaren Verbindungen mit in Kauf nehmen. Ohne die Benutzungsmöglichkeit industrieller Einrichtungen wären daher die folgenden Ergebnisse an 37 verschiedenen Verbindungen auch nicht zu erreichen

[1]) R. Mecke, ZS. f. angew. Chem. **48**, 320, 1935. — [2]) R. Mecke u. O. Vierling, I., ZS. f. Phys. **96**, 559, 1935. — [3]) B. Timm u. R. Mecke, ebenda **98**, 363, 1936. — [4]) Durchschnittlich 500 Liter.

gewesen und so gebührt unser Dank vor allem der I. G. Farbenindustrie, Oppau und Wolfen, die uns die Gase und das Plattenmaterial in selbstloser Weise zur Verfügung stellten. Aus dem gleichen technischen Grunde mußte auch die Absorptionsapparatur in Oppau aufgestellt werden, wofür wir Herrn Geheimrat Dr. Bosch und Herrn Dr. Hochheim auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

Versuchsanordnung.

Da es sich, wie einleitend bereits erwähnt wurde, in der Hauptsache um schwache Absorptionen von Gasen handelte, mußte das Absorptionsrohr so gewählt werden, daß die Schichtdicke in möglichst großen Bereichen variiert

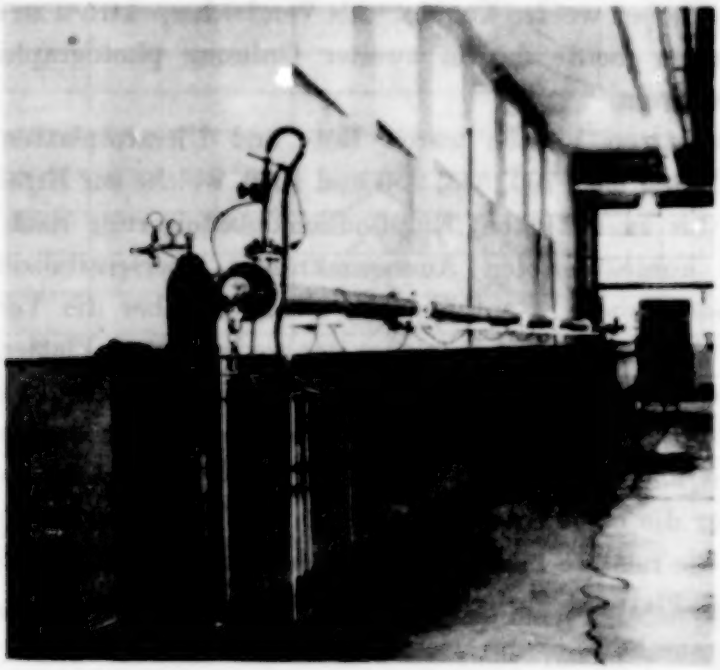


Fig. 1. Absorptionsrohr (20,3 m).

werden konnte. Dazu diente ein aus fünf Einzelteilen zusammengesetztes Gußeisenrohr mit einer Gesamtlänge von 20,3 m (Fig. 1). Es ließ sich bequem auf 1 mm Hg-Druck evakuieren und überdies bestand es Dichtigkeitsprüfungen bei Druckerhöhungen bis zu 10 at Überdruck, so daß unter Zugrundelegung des Beerschen Gesetzes zwischen 0 und 200 m jede Schichtdicke erreichbar war. Durch Verdoppelung des Lichtweges — das Rohr hatte eine lichte Weite von 10 cm — hätte man auch größeren Ansprüchen genügen können, worauf wir aber verzichteten. Als Lichtquelle wurde eine Wolframpunktlampe (55 Volt, 7,5 Amp.) verwendet, welche im gewünschten

Untersuchungsbereich ein gleichmäßiges Kontinuum lieferte. Die Ausleuchtung des Absorptionsrohres erfolgte durch einen kurzbrennweitigen Doppelkondensor. Ein Hohlspiegel (f 2 m), ein totalreflektierendes Prisma und eine Linsenanordnung vervollständigten die Optik und bestimmten den Lichtweg bis zum Spektrographenspalt.

Die Gitterapparatur befand sich in einem Nebenraum, welcher für langdauernde Aufnahmen eine ausreichende Temperaturkonstanz besaß. Die Anordnung der Gitterapparatur erfolgte so, daß der Spalt — ein Töpferscher Präzisionsspalt mit 4 cm Spalthöhe —, ebenso wie das Gitter, ein 3 m Konkavgitter der Fa. Hilger, London (Dispersion 5,8 Å/mm), eine feste Lage inne hatten, während die Kassette auf einer nach dem Rowlandschen Kreis gekrümmten Eisenplatte im Spektralgebiet von 5000 bis 13000 Å beliebig verschoben werden konnte. Als Vergleichsspektrum zu den Absorptionsaufnahmen diente das in zweiter Ordnung photographierte Eisenemissionsspektrum.

Die benutzten Platten waren Rot- und Ultrarotplatten der Agfa: Superpan, Rapid Max 730, 855, 950 und 1060, welche zur Erreichung einer vielfachen (bis zu 60fachen) Empfindlichkeitssteigerung nach einem von A. Zobel[1]) ausgearbeiteten Ammoniakrezept übersensibilisiert wurden. Nachstehende Tabelle 1 enthält eine Übersicht über die Verteilung des spektralen Empfindlichkeitsbereiches der verwendeten Plattensorten.

Daneben sind für eine vorgegebene Spaltbreite die Belichtungszeit und die *relative* Plattenempfindlichkeit (= Produkt aus Spaltbreite × Belichtungszeit) angegeben. Diese Angaben sind selbstredend Mittelwerte, gelten auch nur für die obige Gitterapparatur und sollen daher lediglich Anhaltspunkte für die relative Plattenempfindlichkeit sein. Da diese Relativwerte von Platte zu Platte im Verhältnis 1 : 10 : 100 : 1000 : 7000 stehen, wird jedoch deutlich veranschaulicht, in welchen Grenzen Belichtungszeit und Spaltbreite variiert werden mußten. — Ausgewertet wurden die Aufnahmen mit einem Registrierphotometer Mollscher Bauart (Thermosäule plus Galvanometer).

Tabelle 1.

Platte	Anwendungsbereich	Spaltbreite	Belichtungszeit	Spaltbreite × Belichtungszeit
Superpan . . .	∼ 5600— 6800 Å	30 μ	1 Min.	30
„Max 730" . .	∼ 6800— 7800	30	10 „	300
„Max 855" . .	∼ 7800— 9000	30	100 „	3000
„Max 950" . .	∼ 9000—10500	100	300 „	30000
„Max 1060" . .	∼ 10000—12000	150	24 Std.	216000

[1]) A. Zobel, Dissertation, Heidelberg 1934.

Die Absorptionsbanden von Sauerstoff und Wasserdampf, die sich bei dem verhältnismäßig großen Luftweg von insgesamt 18 m, d. i. vom Ende des Absorptionsrohres bis zur Kassette, allein als „Verunreinigungen" auf den meisten Aufnahmen zeigten, konnten, zumal ihre Lage genügend bekannt war, die Absorptionen der Kohlenwasserstoffe nie störend beeinflussen.

Ergebnisse.

Zur Untersuchung gelangten reine Kohlenwasserstoffe (außerdem Äthylenoxyd) der aliphatischen Reihe von C_1 bis C_6, die uns nebst Analysen von der I. G. Farbenindustrie in dankenswerter Weise zur Verfügung

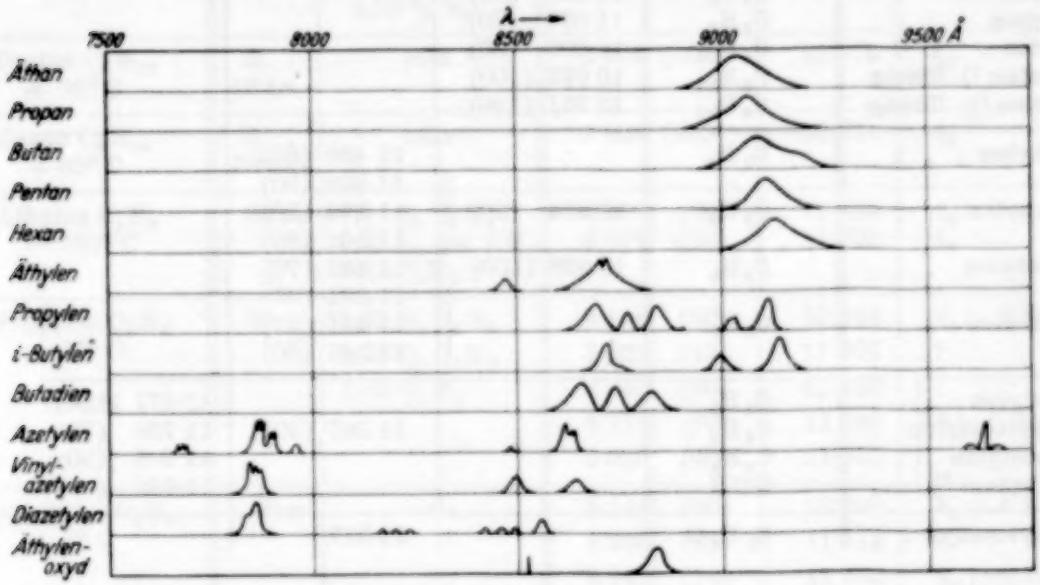


Fig. 2. Übersichtstabelle der gefundenen Absorptionsbanden.

gestellt wurden [1]). Sie sind in Tabelle 2 und 3 zusammen mit den gefundenen Absorptionen, den verwendeten Äquivalentschichtdicken (= 20,3 × Gesamtdruck) und den Analysenergebnissen angeführt. Methan konnte hier, ebenso wie in den weiteren Ausführungen, unberücksichtigt bleiben, da R. Mecke und H. Vedder [2]) bereits ausführlich darüber berichtet haben. In Tabelle 3 sind alle gefundenen Banden eingetragen, während in Fig. 2 eine schematische Aufzeichnung der Absorptionsbanden im Spektralbereich von λ 7600 bis λ 9600 Å sofort zeigt, welches das jeweilige Hauptabsorptions-

[1]) Wir sind besonders Herrn Dr. Hieke, Analyt. Laboratorium Oppau, für die Ausführung der Gasanalysen zu großem Dank verpflichtet. Diacetylen und Vinylacetylen wurden uns in liebenswürdiger Weise von Herrn Dr. Stadler zur Verfügung gestellt. — [2]) R. Mecke, ZS. f. Astrophys. **6**, 144, 1932; H. Vedder u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **86**, 137, 1933.

gebiet des betreffenden Kohlenwasserstoffes ist. Bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen beispielsweise erkennt man schon hier eine deutliche Wellenlängenverschiebung nach Rot beim Übergang zu höheren Kohlenwasserstoffen.

Tabelle 2. Hauptbanden der 3. CH-Oberschwingung ($v = 4$)

Gas	Formel	−C−H-Bindung cm^{-1}	=C−H-Bindung cm^{-1}	≡C−H-Bindung cm^{-1}
Methan	CH_4	11 885 (—)		
Äthan	C_2H_6	11 055 (50) [2]		
Propan	C_3H_8	11 026 (70)		
Butan	C_4H_{10}	11 009 (80)		
Pentan [1]) flüssig	C_5H_{12}	10 975 (100)		
Hexan [1]) flüssig	C_6H_{14}	10 951 (100)		
Äthylen	C_2H_4		11 465 (60)	
			11 309 (50)	
Propylen . . .	C_3H_6	10 964 (90)	11 396 (30)	
			11 501 (60)	
i-Butylen . . .	C_4H_8	10 928 (100)	11 462 (70)	
			11 321 (20)	
Butadien . . .	C_4H_6		11 441 (35)	
			11 545 (60)	
Acetylen . . .	C_2H_2			12 677 (100)
Vinylacetylen .	C_4H_4		11 567 (30)	12 726 (70)
Diacetylen . . .	C_4H_2			12 706 (90)
Blausäure [3]) . .	NCH			12 636 (—)
Äthylenoxyd . .	C_2H_4O		11 317	

1. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

a) Äthan, (C_2H_6) [4]). Leider war das verwendete Gas nicht ganz rein. Von den Verunreinigungen (s. Analyse, Tabelle 3) konnte jedoch Propan spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Äthylen störte etwas, doch

[1]) Pentan und Hexan konnten wegen ihres hohen Siedepunktes nur als Flüssigkeiten aufgenommen werden. — [2]) Die Zahlen in Klammern bedeuten die abgeschätzten Intensitäten, welche aber nur innerhalb eines Abschnitts vergleichbar sind. — [3]) R. M. Badger u. J. L. Binder, Phys. Rev. **37**, 800, 1931. — [4]) Untersuchungen über Äthan liegen im Ultraroten über 1 μ vor von A. A. Levin u. Ch. F. Meyer, Phys. Rev. (2) **29**, 923, 1927; ramanspektroskopisch von P. Daure, Ann. de phys. **12**, 375, 1929. Von D. M. Dennison u. S. B. Ingram, Phys. Rev. (2) **36**, 1451, 1930, sowie von R. M. Badger u. L. Binder, ebenda (2) **38**, 1442, 1932 wurde bereits nach Äthanabsorption im photographierbaren, ultraroten Bereich gesucht, jedoch vergeblich. Seine Ursache hat dies wohl in der geringen Schicht von nur 6 m, während die Schichtdicke bei uns maximal 60 m betrug, also das zehnfache.

Tabelle 3.

Gas	Schicht-dicke	Analyse	Absorption			
			Å	I	cm^{-1}	Zuordnung v_l
Äthan C_2H_6 Kp. — 93° C	60 m	70,5 % C_2H_6 17,5 % C_2H_4 5,0 % C_3H_8 4,0 % N_2	λ 9 043	(50)	ν 11 055	4_4
Propan C_3H_8 — 45° C	100 m	rein	9 067	(70)	11 026	4_4
			7 436	(20)	13 444	5_5
Butan C_4H_{10} + 1° C	36 m	90,85 % C_4H_{10} 3,85 % C_4H_8 5,70 % N_2	9 081	(80)	11 010	4_4
Pentan C_5H_{12} + 36° C	fl. 10 cm	rein	9 109	(100)	10 975	4_4
Hexan C_6H_{14} + 69° C	fl. 10 cm	rein	9 129	(100)	10 951	4_4
Äthylen C_2H_4 — 102° C	60 m	91,8 % C_2H_4 3,25 % ges. KW. 3,65 % H_2	8 720	(60)	11 465	4_4
			8 472	(10)	11 800	4_2
Propylen C_3H_6 — 50° C	60 m	95,35 % C_3H_6 2,65 % C_4H_8 1,85 % H_2	9 118	(90)	10 964	4_4 (–CH)
			9 025	(15)	11 077	?
			8 840	(50)	11 310	4 (=CH)
			8 772	(30)	11 396	
			8 693	(60)	11 500	
i-Butylen C_4H_8 + 1° C	40 m	rein	9 148	(90)	10 928	4_4 (–CH)
			8 996	(80)	11 113	?
			8 722	(70)	11 462	4_4 (=CH_2)
Butadien C_4H_6 — 5° C	24 m	92,75 % C_4H_6 4,6 % Allylen 2,65 % N_2	8 831	(20)	11 321	4 (=CH)
			8 738	(35)	11 441	
			8 659	(60)	11 545	
Acetylen C_2H_2 — 84° C	60 m		10 921	(20) [1]	9 157	?
			10 372	(80)	9 640	3_3
			10 168	(100)	9 835	3_1
			9 651	(50) [1]	10 358	$3_3 + \delta$
			8 622	(80)	11 599	$3_3 + \nu_{CC}$
			8 484	(5)	11 783	$3_1 + \nu_{CC}$
			7 956	(10)	12 566	?
			7 886	(100)	12 676	4_4
			7 672	(5) [1]	13 031	4_2
			6 850	(10) [1]	14 600	$4_4 + \nu_{CC}$
			6 408	(50)	15 600	5_5
			5 425	(5)	18 430	6_6

[1]) Acetylenbanden, die bisher noch nicht beobachtet worden sind.

Gas	Schicht-dicke	Analyse	Absorption			
			Å	I	cm^{-1}	Zuordnung ν_l
Diacetylen C_4H_2 + 10° C	20 m	rein	λ 8 553	(10)	ν 11 688	$3_3 + \nu_{CC}^{(a)}$
			8 485	(5)	11 782	$3_3 + \nu_{CC}^{(s)}$
			8 466	(5)	11 809	$3_1 + \nu_{CC}$
			8 426	(5)	11 865	
			8 230	(5)	12 147	$3_3 + \nu_{CC} + \delta$?
			8 195	(5)	12 199	
			8 170	(5)	12 236	
			7 868	(90)	12 706	4_4
Vinylacetylen C_4H_4, − 5° C	20 m	(Verunr. C_2H_2)	8 643	(30)	11 567	4_4 (=CH)
			8 493	(40)	11 771	$3 + \nu_{CC}$ (≡CH)
			7 862	(70)	12 726	4 (≡CH)
Äthylenoxyd C_2H_4O, + 13° C	20 m	—	8 834	(50)	11 317	4_4
			8 524	(10)	11 729	4_2

war uns dessen Absorption bekannt, so daß die gefundenen Banden nur dem Äthan zuzuschreiben sind. Die starke Absorption hat ihr Maximum bei λ 9043 Å ($\nu = 11055\ cm^{-1}$). Neben dieser dritten Oberschwingung der C—H-Frequenz konnte eine weitere Bande wenig oberhalb λ 10000 Å zwar beobachtet, aber nicht festgelegt werden. Die vierte Oberschwingung wurde trotz Druckerhöhung (60 m) nicht mehr gefunden.

Die Äthanbanden zeigen im Gegensatz zu den Äthylen- und Acetylenbanden keine Feinstruktur, obwohl eine solche bei etwa gleicher Molekülgröße zu erwarten gewesen wäre. Dieses Fehlen von Feinstruktur läßt sich wohl nur mit dem Auftreten einer freien Drehbarkeit der beiden Methylgruppen gegeneinander erklären.

b) Propan, (C_3H_8)[1]. Da uns das zur Aufnahme bestimmte Gas als „rein" geliefert wurde, können die gefundenen Banden λ 9067 Å ($\nu = 11026\ cm^{-1}$) und λ 7436 Å ($\nu = 13444\ cm^{-1}$) dem Propan zugeordnet werden. Bei der starken Bande λ 9067 (dritte C—H-Oberschwingung) sind durch „Buckel" in der Registrierkurve vielleicht zwei Nebenmaxima angedeutet. Um die vierte C—H-Oberschwingung λ 7436 aufnehmen zu können, mußten wir die Schichtdicke auf 100 m erhöhen.

---

[1]) Neben den unter Äthan genannten Forschungen von A. A. Levin u. Ch. F. Meyer, Journ. of Opt. Soc. Amer. **16**, 137, 1928, sowie von P. Daure, l. c., welche auch Propan im Ultraroten bzw. im Raman-Gebiet untersuchten, ist noch eine Ultrarotarbeit von E. Bartholomé, ZS. f. phys. Chem. (B) **23**, 152, 1933 zu erwähnen, der im Gebiet von 1 bis 15 μ zahlreiche Absorptionsbanden fand.

c) Butan, (C_4H_{10}). Eine störende Beeinflussung durch Butylen (siehe Analyse, Tabelle 3) ist ausgeschlossen, zumal bei der geringen Schichtdicke von 36 m, welche wegen des niederen Dampfdruckes von Butan nicht weiter erhöht werden konnte. Infolgedessen war auch die Absorption

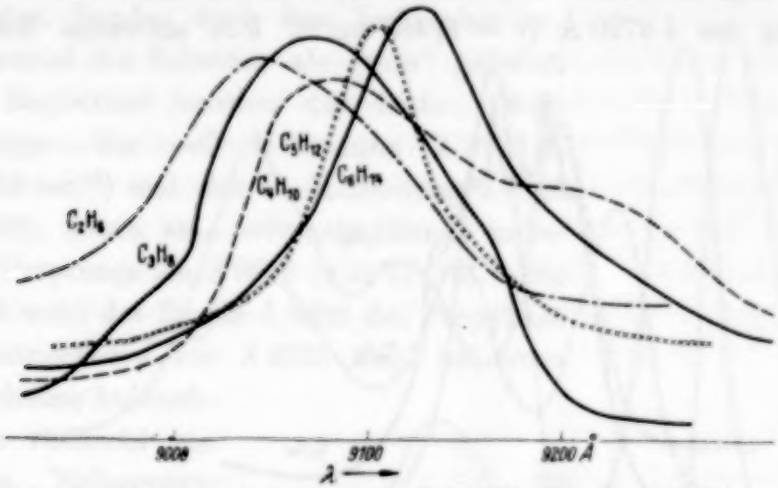


Fig. 3. Absorptionen der dritten CH-Oberschwingung gesättigter Kohlenwasserstoffe (Äthan—Hexan).

schwach. Es wurde lediglich die dritte C—H-Oberschwingung bei λ 9081 Å ($\nu = 11010\ cm^{-1}$) gemessen. Auf der langwelligen Seite der Absorptionsbande sind ebenfalls zwei Nebenmaxima durch Ausbuchtungen schwach angedeutet. Feinstruktur ist nicht wahrnehmbar, schon beim Propan nicht, doch könnte dies gegenüber Äthan seine Ursache darin haben, daß wir mit unserem Gitter bereits an der Grenze des Auflösungsvermögens sind.

d) Pentan, (C_5H_{12}) und Hexan, (C_6H_{14}) [1]. Wie schon erwähnt, mußten beide Stoffe als Flüssigkeiten photographiert werden, weswegen wir uns auch nur für die Lage der dritten C—H-Oberschwingungen interessierten. Die Pentanabsorption fanden wir bei λ 9109 Å ($\nu = 10975\ cm^{-1}$) und die Hexanabsorption bei λ 9129 Å ($\nu = 10951\ cm^{-1}$). Letztere ist von Ellis (s. Fußnote) bei λ 9200 Å ($\nu = 10880\ cm^{-1}$) angegeben worden, doch kann die Abweichung leicht auf die unzureichende Meßgenauigkeit der von Ellis benutzten Apparatur zurückgeführt werden.

[1]) Beide Stoffe sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, sowohl im Ultraroten, als auch im Raman-Gebiet. Für die Raman-Untersuchungen der Paraffine sei verwiesen auf K. W. F. Kohlrausch u. F. Köppl, ZS. f. phys. Chem. (B) **26**, 209, 1934. Ultrarotarbeiten über Hexan sind bekannt von W. W. Coblentz, Public. of the Carnegie I. of W. **35**, 1926; L. Marton, ZS. f. phys. Chem. **117**, 97, 1925; Ch. F. Meyer, D. Bronk u. A. A. Levin, Journ. of Opt. Soc. Amer. und R. S. I. **15**, 257, 1927, und über Pentan, Hexan von J. W. Ellis, Phys. Rev. (2) **32**, 906, 1928. Letzterer hat von Hexan außer der Grundschwingung der C—H-Bindung bei 3, 42 μ auch deren Oberschwingungen bei 1,74, 1,195, 0,920, 0,749, 0,640 und 0,562 μ beobachtet.

2. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Kohlenstoffdoppelbindung.

a) Äthylen, ($H_2C = CH_2$)[1]). Die Analyse (s. Tabelle 3) ergab 3,5% Verunreinigungen an Kohlenwasserstoffen, die jedoch für die Absorption nicht in Frage kommen. Wir fanden drei Banden: die dritte C—H-Oberschwingung bei λ 8720 Å ($\nu = 11465\ cm^{-1}$), ihre schwache Nebenbande

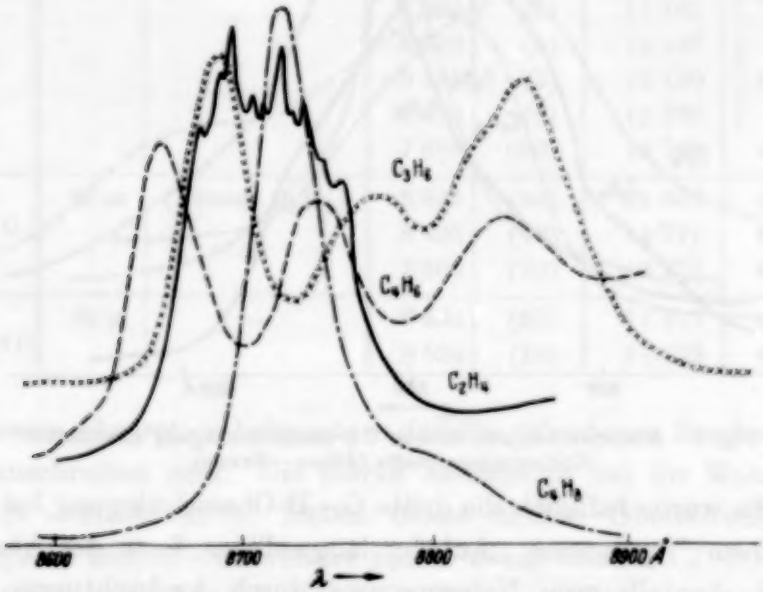


Fig. 4. Absorptionen der dritten CH-Oberschwingung der Olefine (Äthylen—Butadien).

mit dem Maximum bei λ 8472 Å ($\nu = 11800\ cm^{-1}$) und schließlich bei etwa 10000 Å eine Kombinationsbande ($3\nu_{CH} + \nu_{CC}$?), die sich aber wegen des starken Empfindlichkeitsabfalles der verwendeten Platte Max 950 nicht registrieren ließ. — Auf die Tatsache, daß die Äthylenbanden Rotationsfeinstruktur zeigen, wurde schon hingewiesen.

b) Propylen, ($H_2C = CHCH_3$). Die uns bekannten Absorptionen der Verunreinigungen (s. Analyse Tabelle 3) waren auch hier nicht nachzuweisen. Gefunden wurden fünf Banden, von denen die langwelligste (λ 9118) der Methylgruppe zukommt, der Ursprung der schwachen Doppelbande bei λ 9025 aber ungewiß ist, während die drei charakteristischen Banden nahezu

[1]) Über Äthylen sind Messungen im Ultraroten bekannt von A. A. Levin u. Ch. F. Meyer, l. c., im Raman-Gebiet von R. G. Dickinson, R. T. Dillon u. F. Rasetti, Phys. Rev. (2) **34**, 582, 1929; ferner von P. Daure s. K. W. F. Kohlrausch, Ber. d. D. Chem. Ges. **63**, 251, 1930. Im photographierbaren, ultraroten Bereich liegen Aufnahmen vor von R. M. Badger u. J. L. Binder, Phys. Rev. (2) **38**, 1442, 1931, sowie von W. Scheib u. P. Lueg, ZS. f. Phys. **81**, 764, 1933, die alle nur eine Bande bei 8715 Å fanden, nicht aber die zweite von uns beobachtete Bande bei 8472 Å.

gleicher Intensität (λ 8840, λ 8772, λ 8693) der Vinylgruppe zuzuschreiben sind, da sie auch beim Butadien (Divinyl) beobachtet werden.

c) Isobutylen, $H_2C = C(CH_3)_2$. Wenn wir hiervon auch keine Analyse kennen, dürfen wir auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen die vier beobachteten Banden doch dem Isobutylen zuordnen, zumal die Substanz als „rein" geliefert wurde. Registriert wurden die dritten Oberschwingungen der =C—H-Bindung λ 8722 Å ($\nu = 11462$ cm^{-1}) und der C—H-Bindung λ 9148 ($\nu = 10928$), sowie eine schwache Bande unbekannten Ursprungs bei λ 8996 ($\nu = 11113$). Sie entspricht wohl der Bande λ 9025 des Propylens. Die Registrierkurve von λ 8725 zeigt bei etwa λ 8787 noch eine Ausbuchtung, die vielleicht ein schwaches Nebenmaximum andeutet, doch ist dieses unsicher. Alle Banden, auch die des Propylens und Butadiens, haben keine Feinstruktur. Wir können hier jedoch ebenso wie bei den ges. Kohlenwasserstoffen annehmen, daß bei Molekülen mit drei bis vier Kohlenstoffatomen das Auflösungsvermögen unseres Gitters nicht mehr ausreicht.

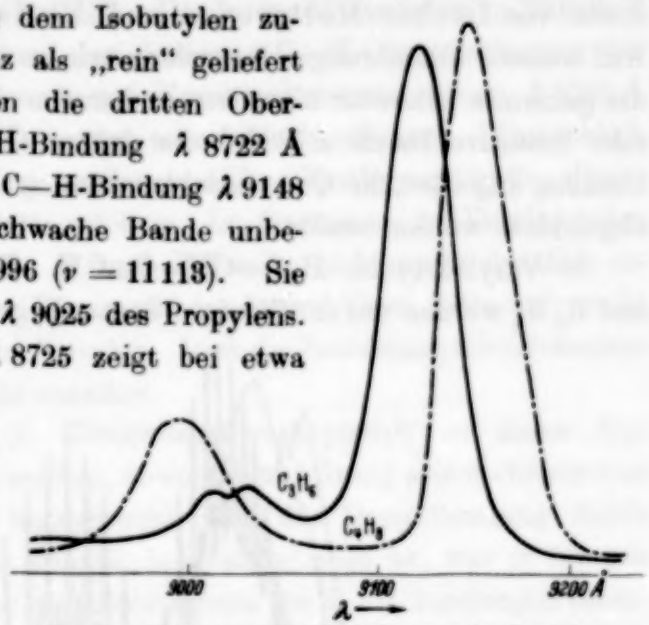


Fig. 5. Absorption der Methylgruppe im Propylen und i-Butylen.

d) Butadien, ($H_2C = CH—CH = CH_2$). Ein spektroskopischer Nachweis von Allylen (s. Analyse Tabelle 3) ist bei der geringen Schichtdicke von 24 m nicht gut möglich, so daß die drei charakteristischen Banden der dritten =C—H-Oberschwingung wohl nur dem Butadien angehören. Wir fanden sie bei λ 8659 Å ($\nu = 11545$ cm^{-1}), λ 8738 Å ($\nu = 11441$ cm^{-1}) und λ 8831 Å ($\nu = 11321$ cm^{-1}). Ihre Registrierungen sind reine Glockenkurven.

3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit dreifacher Kohlenstoffbindung.

a) Acetylen, $HC \equiv CH$[1]). Bei dieser Untersuchung konnte es sich lediglich darum handeln, unter Ausnutzung der großen Äquivalentschichtdicke von 60 m bisher noch nicht bekannte Banden aufzusuchen, um dadurch das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens zu vervoll-

[1]) Bezüglich der Literaturangaben genügt es, auf die Zusammenstellung von R. Mecke im Hand- u. Jahrbuch d. chem. Phys., Leipzig, Akad. Verl. G., zu verweisen.

ständigen. In Tabelle 3 sind deswegen alle bis jetzt bekannten Banden zwischen λ 5000 und λ 11000 Å angegeben, wobei die von uns neu gefundenen Banden besonders bezeichnet sind, während die Messung der übrigen Banden teils von Hedfeld und Mecke[1]), teils von Herzberg und Spinks[2]) sowie von Lochte-Holtgreven und Eastwood[3]) ausgeführt wurden. Auf weitere Ausführungen verzichten wir an dieser Stelle, indem wir auf die genannte Literatur hinweisen und nur noch festhalten wollen, daß die sehr intensive Bande λ 7886 Å der dritten Oberschwingung der ≡C—H-Bindung angehört, die Quantenzahlzuordnung aber auf Grund der Arbeit IV abgeändert werden mußte.

b) Vinylacetylen, $H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH$. Die beiden Acetylene C_4H_2 und C_4H_4 wurden uns im flüssigen Zustande geliefert und vorsichtig in das

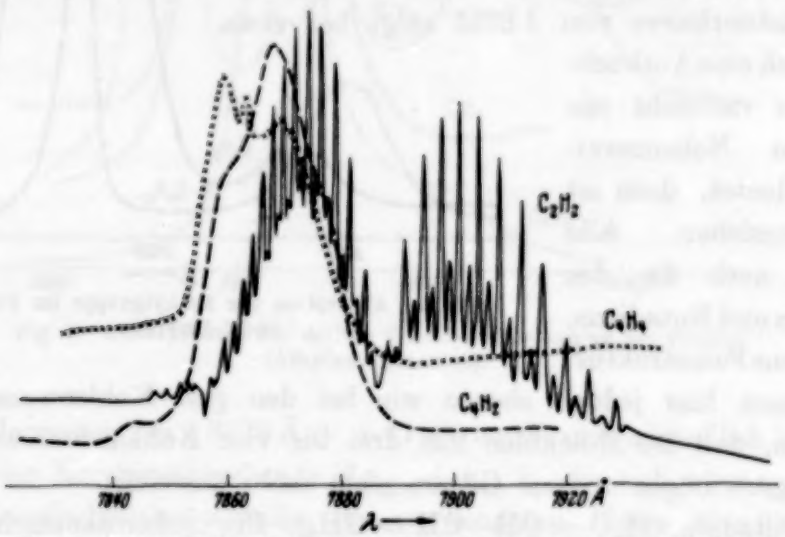


Fig. 6. Absorptionen der dritten Oberschwingungen der Acetylene (Acetylen, Diacetylen, Vinylacetylen).

vorher evakuierte Rohr unter sorgfältiger Vermeidung eines Überdrucks hineindestilliert (160 Liter). Auch die Entfernung der Gase erfolgte durch Kondensation. Vinylacetylen war etwas durch Acetylen verunreinigt (die Linien der Bande λ 7886 konnten beobachtet werden). Diacetylen war rein. Polymerisationserscheinungen der Gase, zu denen sie leicht neigen, konnten während der langen Versuchsdauer nicht beobachtet werden.

Die in Tabelle 3 gemachte Angabe λ 7862 Å (dritte ≡C—H-Oberschwingung) betrifft den *Q*-Zweig einer Bande, deren *P*-Zweig λ 7869 und deren *R*-Zweig λ 7858 Å ist. Der Registrierkurve nach ist der *R*-Zweig

---

[1]) K. Hedfeld u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 151, 1930. — [2]) G. Herzberg u. J. W. T. Spinks, ebenda **91**, 386, 1934. — [3]) W. Lochte-Holtgreven u. E. Eastwood, ebenda **79**, 450, 1932.

gleichzeitig das Maximum der Absorption (s. Fig. 6). Die Bande λ 8493 Å besitzt zwei gleichwertige Maxima und in diesem Falle wurde als Bandenlage das Minimum der Absorption festgehalten, während die Bande λ 8643 Å (dritte ≡C—H-Oberschwingung) kein Nebenmaximum hat.

c) Diacetylen, $HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$[1]). Die Intensitätsangaben in Tabelle 3 zeigen an, daß mit Ausnahme der dritten ≡C—H-Oberschwingung bei λ 7868 Å ($\nu = 12706\ cm^{-1}$) und der Kombinationsschwingung λ 8553 Å ($\nu = 11688\ cm^{-1}$) alle Banden sehr schwach absorbieren. Tatsächlich konnten diese nicht registriert werden und ihre Festlegung mußte direkt auf der photographischen Platte erfolgen. Im Gegensatz zu Vinylacetylen läßt die Bande λ 7868 die *P*-, *Q*- und *R*-Zweige nicht mehr deutlich erkennen. Eine ganz schwache Bande auf der kurzwelligen Seite entspricht vielleicht der Bande λ 7956 bei Acetylen. Auch die Zuordnung der schwachen Bande bei λ 8200 ist noch sehr unsicher.

d) Äthylenoxyd, C_2H_4O. Ultrarotspektroskopisch[2]) ist dieses Gas bisher noch nicht untersucht worden, obwohl es auf Grund seiner chemischen Struktur großes Interesse beansprucht. Da die Doppelbindung durch Oxydation und gleichzeitige Ringbindung aufgehoben ist, war es für uns wissenswert, wie nun dadurch die Absorptionen der C—H-Bindungen beeinflußt werden. Tatsächlich zeigt sich die veränderte Struktur auch im spektroskopischen Verhalten. Die dritte C—H-Oberschwingung ist gegen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Doppelbindung nach langen Wellen verschoben und hat ihr Maximum bei λ 8834 Å ($\nu = 11317\ cm^{-1}$), erreicht aber nicht die Lage der gesättigten Kohlenwasserstoffe, so daß also Oxydation und Ringschluß die Doppelbindung nicht vollständig auflockern konnten. Auch hat diese Bande Feinstruktur, während eine zweite, wesentlich schwächere Absorption bei λ 8524 Å ($\nu = 11729\ cm^{-1}$) äußerst schmal, nahezu einer Absorptionslinie vergleichbar ist.

Diskussion der Ergebnisse.

Wie einleitend bemerkt wurde, handelt es sich bei diesen Absorptionsbanden um die Ober- und Kombinationsschwingungen der C—H-Frequenz, und zwar konnte in der vorliegenden Arbeit von allen Substanzen die dritte Oberschwingung ($v = 4$) beobachtet und genau festgelegt werden, während dies für die zweite und vierte CH-Oberschwingung leider nur aus-

[1]) E. Bartholomé, ZS. f. phys. Chem. (B) **23**, 152, 1933, hat das Ultrarotspektrum von Diacetylen untersucht. Ramanspektroskopisch wurden die Acetylene erst in jüngster Zeit von B. Timm u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **94**, 1, 1935, ausgewertet. — [2]) Raman-Spektrum s. B. Timm u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **97**, 221, 1935.

nahmsweise möglich war. Die vierte Oberschwingung ($v = 5$) wird nämlich bereits so schwach absorbiert, daß sie selbst bei Schichtdicken bis zu 100 m nur vereinzelt (CH_4, C_2H_2, C_3H_8, C_6H_{14}) gefunden wurde, die zweite Oberschwingung ($v = 3$) aber liegt bereits oberhalb von 1 μ, wo uns das erforderliche, inzwischen vorhandene und verbesserte Plattenmaterial noch nicht zur Verfügung stand. Wir beschränken uns daher im folgenden auf die Diskussion der Banden der dritten Oberschwingung ($v = 4$), sehen also auch von einigen Kombinationsbanden ab, die wir besonders bei den Acetylenen haben feststellen können. Das wichtigste Resultat ist zunächst die Tatsache, daß der Sättigungscharakter der C—C-Bindung einen ganz wesentlichen Einfluß auf die Frequenzlage, d. h. auf die Bindungsfestigkeit der CH-Valenz ausübt, und zwar absorbieren *unabhängig vom sonstigen Aufbau des Moleküls*

Methanderivate	von	λ 8800	bis	λ 8900
Paraffine	„	λ 8950	„	λ 9150
Olefine	„	λ 8600	„	λ 8750
Acetylene	„	λ 7850	„	λ 7900

Die Frequenz und damit die Bindungsfestigkeit der Valenz steigt also vom gesättigten zum ungesättigten Kohlenwasserstoff beträchtlich, so daß es ein Leichtes ist, spektroskopisch aus der Lage der Absorptionsbanden die verschiedenen Sättigungsgrade der Verbindung zu isolieren. Hingegen macht sich die *Zahl der* CH-*Valenzen gleichen Sättigungsgrades* in der Frequenzlage weniger bemerkbar und lediglich die Absorptionsstärke steigt — wie wir an anderer Stelle haben nachweisen können[1]) — praktisch proportional mit dieser Anzahl an. Ohne Berücksichtigung gewisser experimenteller Schwierigkeiten würde also *eine mit einer Intensitätsmessung verknüpfte Spektralaufnahme dasselbe leisten wie eine Hydrierungsanalyse.*

Geringe individuelle Unterschiede in der Bandenlage bestehen selbstverständlich auch zwischen den einzelnen Verbindungen. So verschiebt sich z. B. bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen die Bande mit wachsendem Kohlenstoffgehalt von λ 9043 (C_2H_6) bis λ 9129 (Hexan), wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß Pentan und Hexan im flüssigen Zustande untersucht werden mußten und daß die Kondensation stets eine geringe, langwellige Verschiebung hervorruft[2]) ($\Delta\nu \sim +30$ cm^{-1}). Als Grenzwert der Bandenlage höherer Paraffine möchten wir etwa λ 9150 Å annehmen. Auch die CH-Banden des Propylens und i-Butylens liegen etwas langwelliger (λ 9118,

[1]) B. Timm u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **98**, 363, 1936. — [2]) R. Mecke u. O. Vierling, ebenda **96**, 559, 1935.

λ 9148) als die entsprechenden der gesättigten Verbindung (Propan λ 9067, Butan λ 9081). Eine weitere Differenzierung der sicherlich noch zusammengesetzten Banden läßt sich bei den Paraffinen nicht durchführen, obwohl Andeutungen von Teilbanden vorhanden sind.

Bei den Olefinen ist beachtenswert, daß die Banden von Äthylen mit zwei $=CH_2$-Gruppen und i-Butylen mit nur einer $=CH_2$-Gruppe zusammenfallen (λ 8720), während die Vinylgruppe $H_2C=CH$ im Propylen und Butadien drei charakteristische Banden im Frequenzabstand von rund 100 cm^{-1} aufweisen. Allerdings fehlt diese Dreiteilung noch beim Vinylacetylen, doch beobachtet man eine gesetzmäßige Verlagerung der kurzwelligen Bande mit abnehmbarer Sättigung nach kurzen Wellen hin:

$H_3C—HC=CH_2$ λ 8693, $H_2C=CH—HC=CH_2$, λ 8659,
$HC\equiv C—HC=CH_2$ λ 8643.

Recht geringe Bandenverschiebungen weisen die Acetylene auf; sie verschwinden sogar praktisch, wenn man auch noch das Mitschwingen der anderen Atome berücksichtigt, so daß individuelle Unterschiede der Banden, sofern sie nicht durch das Trägheitsmoment (C_2H_2, C_4H_2), oder durch die Symmetrieverhältnisse (C_4H_2, C_4H_4) hervorgerufen werden, nicht vorliegen.

Äthylenoxyd, in welchem durch Ringschluß mit Sauerstoff die Doppelbindung aufgehoben ist, kennzeichnet sich sich spektroskopisch insbesondere dadurch, daß die Absorption der dritten CH-Oberschwingung eine Mittellage zwischen der der Olefine und der Paraffine einnimmt.

Die vielleicht beachtenswerteste Tatsache, daß nämlich die Anzahl der *gleichartigen* CH-Bindungen, d. h. solcher mit gleicher Nachbarschaft (z. B. CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_2H_4O, C_6H_5 u. a.) sich kaum in einer Frequenzverlagerung und noch weniger durch eine *Bandenaufspaltung*, sondern lediglich durch eine entsprechende Steigerung der Absorptionsstärke bemerkbar macht, wird in der Arbeit IV ihre Deutung finden. Daselbst wird auch die Berechtigung der in Tabelle 3 vorgenommenen neuen Quantenzahlzuordnung bewiesen.

Heidelberg, Physikal.-chem. Inst. d. Universität, Dezember 1935.

Absorptionsuntersuchungen an Kohlenwasserstoffen im nahen Ultraroten.

III. Halogenderivate des Methans, Äthans und Äthylens.

Von **Otto Vierling** und **R. Mecke** in Heidelberg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1935.)

Untersucht werden im Bereich der dritten CH-Oberschwingung die 6 Chlor- und Bromderivate des Methans, 5 Chlorderivate und 3 Bromderivate des Äthans, 3 Chlorderivate des Äthylens, ferner Propyl- und Propylenchlorid, im ganzen 19 Verbindungen, und zwar teils gasförmig, teils flüssig. Die konstitutionellen Änderungen der CH-Bindung durch das Halogen sind wesentlich geringer als bei der Absättigung der C—C-Valenz. Es wird eine geringe Bindungsverfestigung der CH-Valenz beobachtet — beim Brom stärker als beim Chlor —, die jedoch bei vermehrtem Halogengehalt wieder zurückgeht. Bei unsymmetrischen Verbindungen wie Trichloräthan sind diese Unterschiede aber ausreichend, um den einzelnen Gruppen (HCl_2C-, H_2ClC- u. a.) bestimmte Banden zuzuordnen.

Während im vorhergehenden Teil II an einer Reihe möglichst einfacher Kohlenwasserstoffe der konstitutionelle Einfluß der C—C-Bindung auf die CH-Valenz untersucht wurde, ist es im Anschluß an jene Untersuchungen Aufgabe dieser Arbeit, die Einflüsse auf die dritte CH-Oberschwingung zu studieren, die sich durch schrittweise Substitution des Wasserstoffs durch die Halogene Chlor und Brom ergeben. Diese Einflüsse — wiederum gekennzeichnet durch Frequenzverschiebungen und Änderungen in der Form der Absorptionskurve — sind nun wesentlich geringer, als die vorhergehend gefundenen des Sättigungscharakters der Verbindung. Da es sich aber bei den vorliegenden Verbindungen teils um gasförmige, teils um flüssige Substanzen handelt, mußten wir gleichzeitig einen Gas-Flüssigkeitsvergleich durchführen, um die Ergebnisse untereinander und mit den an den reinen, meist gasförmigen Kohlenwasserstoffen erhaltenen vergleichen zu können. Über diese letzteren Versuche ist bereits (Teil I) berichtet worden[1]). Es ergaben sich bei diesem Vergleich für die hier in Frage kommenden Substanzen langwellige Verlagerungen der Flüssigkeitsbanden gegenüber den Gasabsorptionen von durchschnittlich 30 cm^{-1}.

Die Versuchsanordnung und die Meßmethodik ist im wesentlichen die nämliche geblieben, d. h. es wurde das gleiche Konkavgitter, dieselbe Lichtquelle (Wolframpunktlampe) und für die Gase das bereits beschriebene Absorptionsrohr von 20,3 m Länge verwendet. Für die Flüssigkeiten kamen gewöhnliche Glasröhren von 10 bis 50 cm Länge zur Verwendung. Sub-

[1]) R. Mecke u. O. Vierling, I., ZS. f. Phys. **96**, 559, 1935.

stanzen mit Siedepunkten unterhalb der Zimmertemperatur mußten dabei in einem Druckrohr aus Eisen untersucht werden. Die Füllung des Rohres erfolgte durch Kondensation des Gases in entsprechenden Kältemischungen. Damit aber sowohl die Flüssigkeiten als auch die Gase unter möglichst gleichen Bedingungen untersucht werden konnten, wurden die hierfür erforderlichen Absorptionsapparaturen so aufgebaut, daß sie abwechslungsweise nebeneinander betrieben werden konnten. Über das benutzte Plattenmaterial gibt Teil II nähere Auskunft.

Die Substanzen wurden uns zum größeren Teil von der I. G. Farbenindustrie, Oppau, mit der Bezeichnung „*rein*" geliefert, zum Teil bezogen wir sie auch von den Firmen Schering u. Kahlbaum, Merck und Riedel u. Haen. Sie sind dann noch mit Ausnahme von Tetrabromäthan unter Konstanthaltung des Siedepunktes auf mindestens $\pm 1^0$ C, in den meisten Fällen sogar auf $\pm 0{,}2^0$ C mehrmals fraktioniert destilliert und mittels Aräometer auf das spez. Gewicht hin geprüft worden, so daß die Verbindungen in ausreichender Reinheit vorgelegen haben dürften. Nur Tetrabromäthan zeigte, wohl infolge der Anwesenheit von freiem Brom, eine ganz schwache braune Färbung, die sich beim Destillieren noch verstärkte. Da andere Substanz nicht zu beschaffen war, mußte sie trotz der leichten Färbung ohne vorherige Destillation verwendet werden.

Alle einer Versuchsreihe angehörigen Verbindungen sind unter möglichst gleichen Bedingungen photographiert worden, d. h. es wurde mit Platten gleicher Emulsionsnummer, mit gleicher Schichtdicke und mit gleichen Belichtungs- und Entwicklungszeiten gearbeitet. Vollständige Gleichheit der Plattenschwärzungen der einzelnen Aufnahmen konnte hierdurch trotzdem nicht erreicht werden. Es können deshalb vorläufig in keinem der vorliegenden Fälle über die Änderung der Absorptions*stärke* durch den Halogeneinbau quantitative Aussagen gemacht werden, doch sind entsprechende Messungen inzwischen nachgeholt worden.

Ausgewertet wurden die Aufnahmen mit dem lichtelektrischen Registrierphotometer von Zeiss, bei den Gasaufnahmen mit Feinstruktur zur Kontrolle auch noch mit einem Registrierphotometer Mollscher Bauart. Angegeben sind in den Tabellen stets die Maxima der Absorptionen; soweit es sich dabei um Nebenmaxima handelt, die nur durch Ausbuchtungen in den Registrierkurven angedeutet und daher unsicher sind, wurden die Werte geklammert. Die rein qualitativen Kurven (Schwärzungskurven) der Abbildungen sind so gezeichnet, daß eine höhere Kurve *sicher* eine stärkere Absorption bedeutet. Fig. 1 vermittelt die Gesamtübersicht der untersuchten Absorptionsbanden.

Zur Untersuchung gelangten die folgenden Substanzen:

Tabelle 1.

Name	Formel	Kp. °C	Spez. Gewicht
1. Gesättigte Verbindungen.			
(Methan*	CH_4	— 161	0,415)
Chlormethyl	CH_3Cl	— 24	0,952
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	+ 42	1,336
Chloroform	$CHCl_3$	+ 61	1,488
Brommethyl	CH_3Br	+ 4,5	1,732
Methylenbromid	CH_2Br_2	+ 99	2,488
Bromoform	$CHBr_3$	+ 151	2,890
(Äthan*	C_2H_6	— 93	0,446)
Choräthyl	C_2H_5Cl	+ 13	0,921
Äthylenchlorid sym.	$C_2H_4Cl_2$	+ 84	1,261
Trichloräthan 1, 1, 2	$C_2H_3Cl_3$	+ 114	1,441
Tetrachloräthan sym.	$C_2H_2Cl_4$	+ 146	1,592
Pentachloräthan	C_2HCl_5	+ 159	1,709
Bromäthyl	C_2H_5Br	+ 38	1,431
Äthylenbromid sym.	$C_2H_4Br_2$	+ 131	2,178
Tetrabromäthan sym.	$C_2H_2Br_4$	+	2,962
(Propan*	C_3H_8	— 45	0,536)
Propylchlorid	C_3H_7Cl	+ 46	0,890
2. Ungesättigte Verbindungen.			
(Äthylen*	C_2H_4	— 102	0,609)
Vinylchlorid	C_2H_3Cl	— 18	—
Dichloräthylen cis	$C_2H_2Cl_2$	+ 48	1,265
Trichloräthylen	C_2HCl_3	+ 87	1,470
(Propylen*	C_3H_6	— 50	—)
Allylchlorid	C_3H_5Cl	+ 45	0,938

* P. Gänswein u. R. Mecke, Teil II.

Systematische Untersuchungen über Änderungen der Absorptionsstärke, Lage und Form der CH-Banden durch Halogeneinbau in Kohlenwasserstoffe, wie sie in dieser Arbeit beschrieben werden, liegen bis jetzt nicht vor. Es sind zwar die Absorptions- und Ramanspektren halogenierter Kohlenwasserstoffe in den letzten Jahren mehrfach untersucht worden[1]), die Ultrarotspektren jedoch mit wenigen Ausnahmen nur mit zur Lösung dieser Fragen ungeeigneten Prismenspektrographen verhältnismäßig geringer Dispersion und in der Hauptsache im Gebiet oberhalb 1 μ, wo eine

[1]) Die Literaturangabe erfolgt bei der Besprechung der einzelnen Substanzreihen. Für die Raman-Untersuchungen erübrigt sie sich für die bis zum Jahre 1931 erschienenen Arbeiten durch die Zusammenstellung von Kohlrausch. K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Berlin, Springer, 1931.

Verwendung der photographischen Platte nicht möglich ist. In dem jetzt der Ultrarotphotographie zugänglichen und nur mit deren Hilfe erfolgreich erforschbaren Gebiet unterhalb 1 μ fehlen Untersuchungen an den hier zur Diskussion stehenden Substanzen aber so gut wie ganz.

Die Frage der Absorptionsstärke ist inzwischen durch quantitative Intensitätsmessungen geklärt worden[1]). Dabei stellte sich heraus, daß

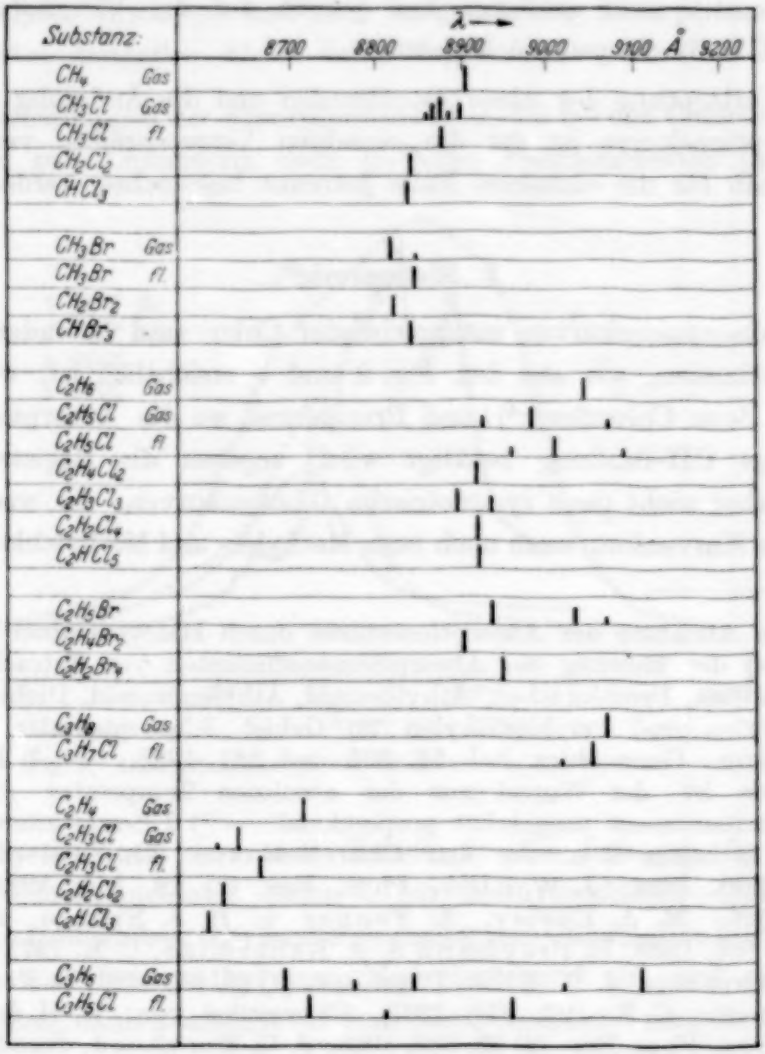


Fig. 1. Übersichtstabelle der Absorptionsbanden (Halogenderivate des Methans, Äthans, Äthylens).

— von geringen individuellen Unterschieden abgesehen — eine mit der Anzahl der CH-Valenzen proportionale Zunahme der Absorptionsstärke stattfindet, und zwar absorbieren die gesättigten Verbindungen — und hier wiederum die Bromderivate — stärker als die ungesättigten Äthylen-

[1]) B. Timm u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **98**, 363, 1936.

derivate. Bei Molekülen, in denen alle Wasserstoffatome substituiert sind (CCl_4, C_2Cl_6, C_2Cl_4) verschwindet die Absorption selbstverständlich vollkommen[1]).

Übereinstimmend ist bei allen vorliegenden Substanzen auch das Schmalerwerden der Banden mit wachsender Zahl der Halogenatome im Molekül. Dies ist zum Teil zurückzuführen auf die Vergrößerung des Trägheitsmoments[2]), zum größeren Teil jedoch auf die Verminderung der Zahl der CH-Bindungen im Molekül.

Die Verlagerung der Absorptionsbanden und die Änderung der Form der Absorptionskurve ist für die einzelnen Versuchsreihen verschieden, muß deshalb für die einzelnen Fälle getrennt besprochen werden.

1. Methanreihe[3]).

Die Absorptionskurven entsprechender Chlor- und Bromderivate des Methans stimmen, wie aus den Fig. 2 und 3 ersichtlich ist, weitgehend überein. Beim Chloroform[4]) und Bromoform, wo die Absorption durch eine einzige CH-Bindung betätigt wird, ergeben die Registrierkurven einfache, aber nicht ganz symmetrische Glockenkurven. Im wesentlichen bleibt diese Kurvenform auch noch beim Methylen- und Methylchlorid[5]) bzw.

---

[1]) Eine Abnahme der Absorptionsstärke durch Halogeneinbau hat schon Bonino bei der Messung der Absorptionskoeffizienten von Tetrachloräthan, Pentachloräthan, Perchloräthan, Äthylbromid, Äthylenbromid, Dichloräthylen, Trichloräthylen und Perchloräthylen im Gebiet 3,5μ qualitativ gefunden. G. B. Bonino, Gazz. chim. ital. **55**, 335 und 341, 1925. — [2]) Die Breite einer Bande ist der Wurzel aus der absoluten Temperatur direkt und dem Trägheitsmoment umgekehrt proportional. — [3]) Ultrarotuntersuchungen oberhalb 1 μ liegen u. a. vor an: *Chloroform* von: Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **30**, 200, 1924; J. W. Ellis, Phys. Rev. (2) **19**, 546, 1922; ebenda **28**, 25, 1926; M. A. Easley, L. Fenner u. B. J. Spence, Astrophys. Journ. **67**, 185, 1928; R. Freymann u. A. Nahermiac, C. R. **197**, 829, 1933. *Methylenchlorid* von: J. W. Ellis, Phys. Rev. (2) **28**, 25, 1926; R. Freyman u. A. Nahermiac, C. R. **197**, 829, 1933. *Chlormethyl* von: W. H. Bennet u. Ch. F. Meyer, Phys. Rev. (2) **32**, 888, 1928; J. G. Moorhead, ebenda **39**, 788, 1932; A. H. Nielsen u. E. F. Barker, ebenda **46**, 970, 1934; Verfasser finden auch die vierte Oberschwingung bei λ 7250 (13800). *Brommethyl* von: W. H. Bennet u. Ch. F. Meyer, Phys. Rev. **32**, 888, 1928; J. G. Moorhead, ebenda (2) **39**, 788, 1932. *Methylenbromid und Bromoform* von: M. A. Easley, L. Fenner u. B. J. Spence, Astrophys. Journ. **67**, 185, 1928; J. W. Ellis, Phys. Rev. (2) **28**, 25, 1926. — [4]) Mit kleiner Dispersion hat Ellis die vierte und fünfte Oberschwingung (λλ 0,721 und 0,614 μ) photographiert. J. W. Ellis, Phys. Rev. (2) **32**, 906, 1928. — [5]) Das Raman-Spektrum des Methylchlorids und -bromids ist neuerdings von K. W. F. Kohlrausch u. Gr. Ypsilanti, ZS. f. phys. Chem. (B) **29**, 274, 1935, untersucht worden.

beim Bromid erhalten, obwohl hier jedesmal mehrere CH-Bindungen die Absorption bewerkstelligen. Ausbuchtungen der Kurven auf der kurzwelligen Seite der Banden deuten allerdings auf schwache Nebenmaxima hin, doch bleibt ihre Existenz und Lage recht unsicher. Die Gasabsorptionen von Chlor- und Brommethyl weisen ausgeprägte Linienfeinstruktur auf, doch entzieht sich diese wegen der diffusen Natur der Linien noch der Rotationsanalyse. Inwieweit hier zwei ausgeprägtere Absorptionsmaxima zwei Teilbanden darstellen, bleibt daher ungewiß.

Die Verschiebungen der Absorptionsmaxima, die bei den Chlorderivaten vom Methan zum Chloroform nach größeren Frequenzwerten (kürzeren

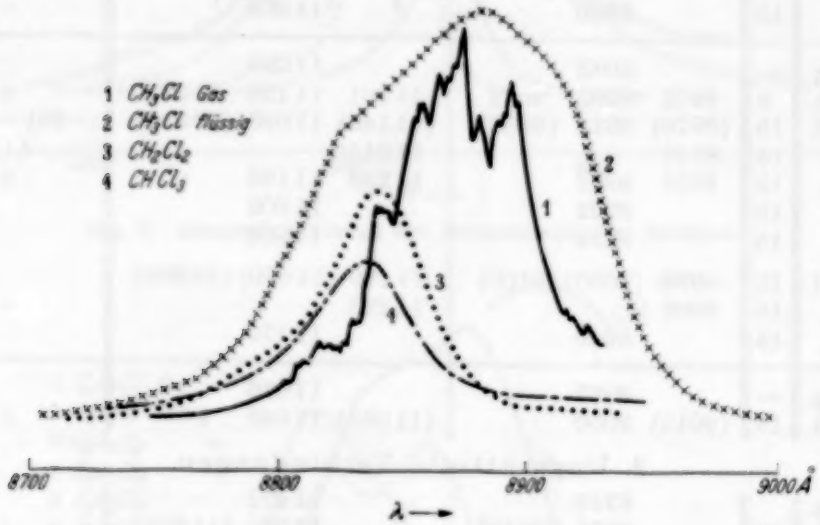


Fig. 2. Absorptionskurven der Chlorderivate des Methans.

Wellenlängen) erfolgen, vermittelt Tabelle 2. Sie betragen für Chlormethyl (fl.)—Methylenchlorid 50 cm^{-1}, für Methylenchlorid—Chloroform 5 cm^{-1}. Beim Bromeinbau tritt zunächst analog zum Chloreinbau kurzwellige Verlagerung vom Brommethyl zum Methylenbromid ein, und zwar um 28 Wellenzahlen, dann aber geht sie vom Methylenbromid zum Bromoform um 25 cm^{-1} mit umgekehrtem Vorzeichen, so daß das Absorptionsmaximum des Bromoforms fast wieder mit dem des flüssigen Brommethyls übereinstimmt. Gasförmiges Chlormethyl und Brommethyl absorbieren kurzwelliger als Methan, doch läßt sich eine *genaue* zahlenmäßige Angabe der Frequenzabstände vom Methan infolge Fehlens eines Absorptionsmaximums und weit aufgelöster Feinstruktur in der Methanbande λ 8900 Å[1]) nicht machen.

[1]) H. Vedder u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **86**, 137, 1933.

Tabelle 2. Absorptionsbanden (dritte CH-Oberschwingung) der Halogenderivate.

Substanz	d cm	Lage der Absorptionsmaxima λ in Å			ν cm^{-1}			$\Delta\nu$
1. Gesättigte Verbindungen.								
CH_4	—		8900			11233		
CH_3Cl g.	8	8874		8895	11265		11239	?
CH_3Cl fl.	15		8880			11258		(− 7)
CH_2Cl_2	15		8840	(8815?)		11309	(11341?)	+ 51
$CHCl_3$	15		8836			11314		+ 5
CH_3Br g.	5	8815		8845	11341		11302	
CH_3Br fl.	15		8842			11306		− 35
CH_2Br_2	15		8820	(8795?)		11334	(11367?)	+ 28
$CHBr$	15		8840			11309		− 25
C_2H_6 g.	—		9043			11055		
C_2H_5Cl g.	6	8925	8985	9072	11201	11126	11020	+ 71 − 35
C_2H_5Cl fl.	15	(8970)	9012	(9090)	(11145)	11093	(10998)	(−56) − 33 (−22)
$C_2H_4Cl_2$	15	8915			11214			(+ 69)
$C_2H_3Cl_3$	15	8896	8927		11238	11198		+ 24
$C_2H_2Cl_4$	15		8922			11206		+ 8
C_2HCl_5	15		8924			11202		− 4
C_2H_5Br fl.	15	8938	(9030)	(9100)	11185	(11070)	(10985)	
$C_2H_4Br_2$	15	8908			11223			+ 38
$C_2H_2Br_4$	15		8946			11175		
C_3H_8 g.	—		9067			11026		
C_3H_7Cl fl.	15	(9015)	9050		(11089)	11046		+ 20
2. Ungesättigte Verbindungen.								
C_2H_4 g.			8715			11471		
C_2H_3Cl g.	10		8636	(8612)		11576	(11608)	+ 105
C_2H_3Cl fl.	15		8665			11537		− 39
$C_2H_2Cl_2$	15		8620	(8567?)		11597	(11670?)	+ 60
C_2HCl_3	15		8605			11618		+ 21
C_3H_6 g.			8692	9118		11501	10964	
C_3H_5Cl fl.	15		8725	8960		11458	11157	− 43 + 93

2. *Äthanreihe*[1]).

Die Derivate des Äthans können mit Ausnahme von Chloräthyl, Penta- und Hexachloräthan in je zwei isomeren Formen auftreten. Davon stand

[1]) Im Ultraroten oberhalb 1 μ sind hiervon untersucht: *Pentachloräthan* von: G. B. Bonino, Gazz. chim. ital. **55**, 335 und 341, 1925; J. Spence u. M. A. Easley, Phys. Rev. (2) **34**, 730, 1929. *Tetrachloräthan* von: G. B. Bonino, J. Spence u. M. A. Easley, ebenda **34**, 730, 1929. *Trichloräthan und Äthylenchlorid* von: J. Spence u. M. A. Easley, ebenda **34**, 730, 1929. *Bromäthyl und Äthylenbromid* sind von Bonino bei 3,5 μ untersucht worden, *Äthylenbromid* außerdem von Spence u. Easley: G. B. Bonino, Gazz. chim. ital. **55**, 335 und 341, 1925; J. Spence u. M. A. Easley, Phys. Rev. (2) **34**, 730, 1929.

jeweils nur die eine in ausreichender Menge zur Verfügung, von den Bromderivaten nur Bromäthyl, Äthylenbromid (sym.) und Tetrabromäthan (sym.), so daß wir vorläufig auf einen Isomerenvergleich leider verzichten

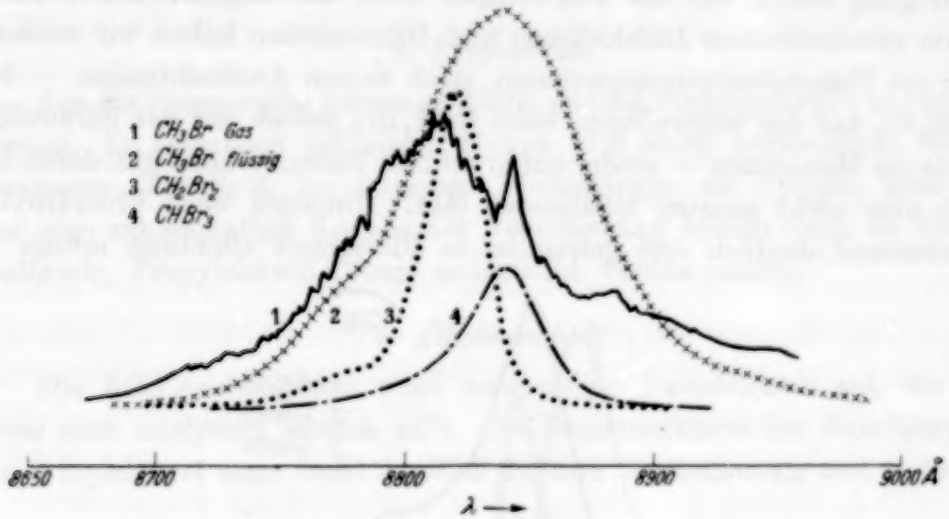


Fig. 3. Absorptionskurven der Bromderivate des Methans.

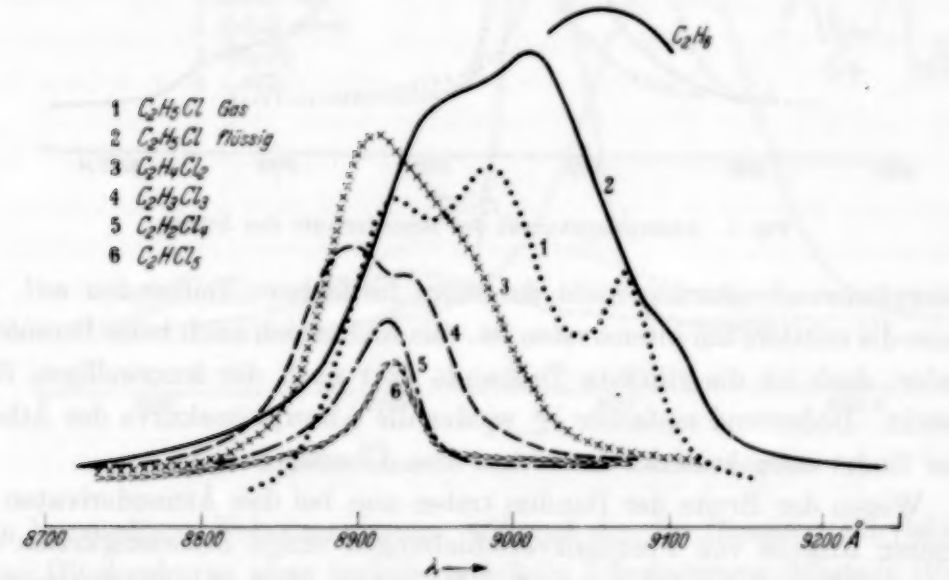


Fig. 4. Absorptionskurven der Chlorderivate des Äthans.

mußten. Die Registrierkurven der Chlorderivate sind in Fig. 4, die der Bromderivate in Fig. 5 zusammengestellt. In analog einfacher Weise wie Chloroform und Bromoform absorbiert auch das Pentachloräthan. Ferner weicht die Absorptionskurve des sym. Tetrachloräthans von der Glockenform nur dadurch ab, daß sie nach der kurzwelligen Seite einen allmählicheren Abfall besitzt als nach der langwelligen, was vielleicht die Annahme einer

versteckten Überlagerung durch eine zweite Bande nahelegt, zumal sich der Buckel beim Tetrabromäthan etwas ausgeprägter zeigt. Deutlich tritt aber ein zweites Maximum beim Trichloräthan, das in der 1, 1, 2-Form zur Verfügung stand, auf der langwelligen Seite der Registrierkurve zutage. Beim symmetrischen Dichloräthan und Dibromäthan haben wir wiederum nur *ein* Hauptabsorptionsmaximum, doch weisen Ausbuchtungen — beim $C_2H_4Cl_2$ auf der langwelligen, beim $C_2H_4Br_2$ jedoch auf der kurzwelligen Seite des Maximums — wieder auf eventuelle Nebenmaxima hin, deren Lage sich aber nicht genauer lokalisieren läßt. Hingegen weist Chloräthyl im Gaszustand deutlich drei getrennte, in Flüssigkeit allerdings infolge von

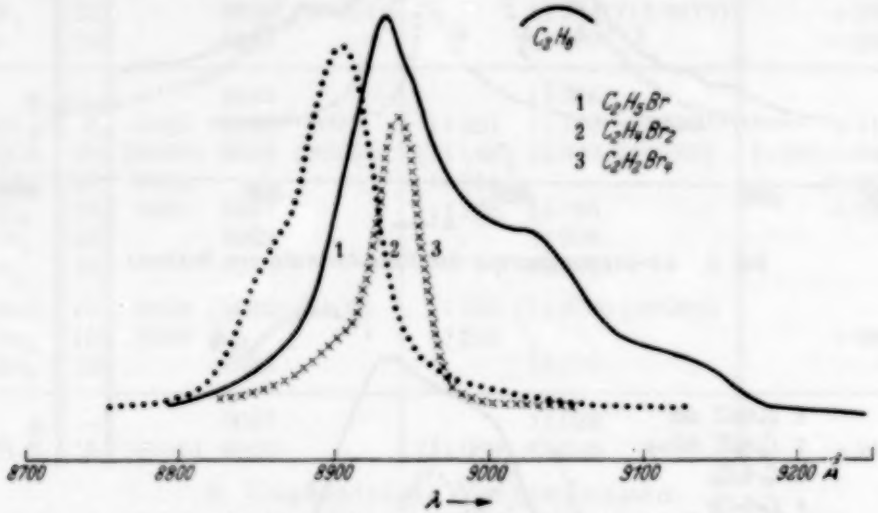


Fig. 5. Absorptionskurven der Bromderivate des Äthans.

Absorptionsverbreiterung nicht so genau festlegbare Teilbanden auf, von denen die mittlere am intensivsten ist. Sie finden sich auch beim Bromäthyl wieder, doch ist die stärkste Teilbande dort nach der kurzwelligen Seite gerückt. Bedeutend einfacher ist wieder die Absorptionskurve des Äthans. Hier findet man keinerlei Anzeichen von Überlagerungen.

Wegen der Breite der Banden treten nun bei den Äthanderivaten der sicheren Angabe von Frequenzverschiebungen einige Schwierigkeiten entgegen. Wir werden aber im Teil IV sehen, daß die Wechselwirkung der beiden Methylgruppen jedenfalls recht gering ist, so daß sie bei unsymmetrischen Verbindungen (z. B. Trichloräthan und Äthylchlorid) als selbständig absorbierende Schwingungsgebilde behandelt werden können. Wir können daher mit einiger Sicherheit die kurzwelligen Banden des Trichloräthyls und Chloräthyls der H_2ClC-Gruppe zuschreiben (analog beim Brom) und stellen damit fest, daß — ebenso wie beim Methylenbromid und auch Methylenchlorid, hier nur noch überdeckt durch das Mitschwingen der

Chloratome — die CH_2-Gruppe am kurzwelligsten absorbiert. Die H_3C-Gruppe absorbiert also wie die HC-Valenz wieder langwelliger, nur daß beim H_5C_2Cl und H_5C_2Br infolge der Unsymmetrie eine Aufspaltung der (dreifach entarteten) Schwingung eintritt.

3. Propanreihe.

Aus der Propanreihe konnte vorläufig nur das Propylchlorid[1]) untersucht werden. Es absorbiert mit einem Haupt- und einem kurzwelligen Nebenmaximum (Tabelle 2) bei kürzeren Wellenlängen als Propan, doch hat hier eine zahlenmäßige Angabe der Verschiebung keinen Sinn, da Propan gasförmig, Propylchlorid flüssig untersucht werden mußte.

4. Äthylenreihe[2]).

Die Äthylenabsorption weist ausgeprägte Feinstruktur auf, die teilweise auch analysiert worden ist[3]). Die Registrierkurve der Gasabsorption von Vinylchlorid zeigt recht deutlich die drei Bandenzweige und außerdem

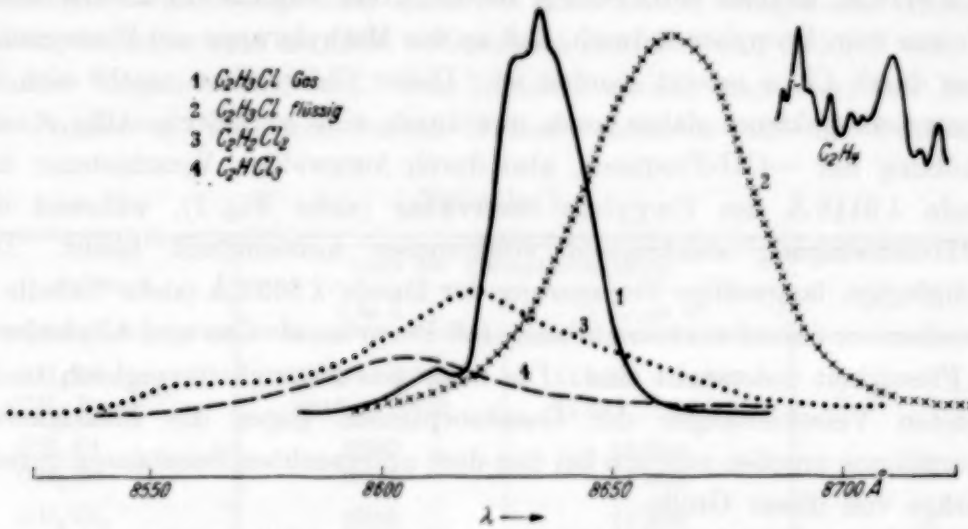


Fig. 6. Absorptionskurven der Chlorderivate des Äthylens.

ein kurzwelliges Nebenmaximum, während die des flüssigen Vinylchlorids eine Glockenkurve ohne jegliche sichtbare Überlagerung darstellt (Fig. 6). Beim Dichloräthylen könnte es sich um ein Isomerengemisch handeln, doch bestand dieses, wie eine Prüfung des Siedepunktes und des

[1]) Propylchlorid ist oberhalb 1 μ von Roth gemessen worden. A. Roth, ZS. f. Phys. **87**, 192, 1934. — [2]) Von den Derivaten des Äthylens sind Di- und Trichloräthylen von Bonino bei 3,5 μ, Dichloräthylen außerdem von Spence u. Easley zwischen 1 und 3 μ untersucht worden. G. B. Bonino, Gazz. chim. ital. **55**, 335 und 341, 1925; J. Spence u. M. A. Easley, Phys. Rev. (2) **34**, 730, 1929. — [3]) R. M. Badger u. I. L. Binder, Phys. Rev. **34**, 582, 1929

spez. Gewichtes ergab, zum weitaus überwiegenden Teil aus der cis-Form. Eine Abweichung von dem bisher beobachteten Verhalten tritt hier insofern ein, als die Bande des Dichloräthylens infolge Andeutung eines Nebenmaximums breiter ist als die des flüssigen Vinylchlorids. Die Registrierkurve des Trichloräthylens ist, wie nicht anders zu erwarten, wieder eine einfache Glockenkurve.

Die Verschiebungen der Banden sind nach der Lage ihrer Hauptmaxima angegeben. Sie betragen für Äthylen—Vinylchlorid (Gas) 105, Vinylchlorid (fl.)—Dichloräthylen 60 und Dichloräthylen—Trichloräthylen 21 Wellenzahlen.

5. Propylenreihe.

Im Propylen liegt der interessante Fall eines Moleküls mit einer einfachen und einer doppelten Kohlenstoffbindung vor und dementsprechend mit einer Absorption sowohl durch die —CH-Schwingung, als auch durch die =CH-Schwingung, wovon erstere ihr Maximum für dieses Molekül bei λ 9118 Å, letztere bei λ 8692 Å besitzt. Das Allylchlorid unterscheidet sich nun vom Propylen dadurch, daß an der Methylgruppe ein Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt worden ist. Dieser Chloreinbau macht sich im Absorptionsspektrum daher auch nur durch eine verhältnismäßig starke Erhöhung der —CH-Frequenz, also durch kurzwellige Verschiebung der Bande λ 9118 Å des Propylens bemerkbar (siehe Fig. 1), während die =CH-Schwingung anscheinend vollkommen unbeeinflußt bleibt. Die geringfügige, langwellige Verlagerung der Bande λ 8692 Å (siehe Tabelle 2) ist sicher nur darauf zurückzuführen, daß Propylen als Gas und Allylchlorid als Flüssigkeit untersucht sind. Die beim Gas-Flüssigkeitsvergleich beobachteten Verschiebungen der Gasabsorptionen gegen die Flüssigkeitsabsorptionen ergeben nämlich bei den dort untersuchten Substanzen gerade Beträge von dieser Größe.

6. Vergleich entsprechender Chlor- und Bromderivate.

Die zwar nur geringe Verschiedenartigkeit der Beeinflussung der Absorptionsspektren durch den Chlor- bzw. Bromeinbau in ein Kohlenwasserstoffmolekül veranlaßt dennoch zu einem Vergleich entsprechender Chlor- und Bromderivate, weil in der Literatur sich solche Vergleiche vorfinden. Easley, Fenner und Spence[1]), die im Gebiet von 0,88 bis 2,42 μ mit Gitter und Radiometer die Absorptionsspektren von 11 Halogenderivaten des Methans untersuchen, haben dabei kurzwellige Verschiebungen

[1]) M. A. Easley, L. Fenner u. B. J. Spence, Astrophys. Journ. **67**, 185, 1928.

der Banden mit steigendem Atomgewicht des Halogens festgestellt. Ferner sind sämtliche Monohalogenderivate des Methans von Bennet und Meyer[1]) zwischen 3,3 und 15 μ, von Moorhead[2]) im Anschluß hieran zwischen 1,5 und 2,5 μ und eine Reihe von Halogenderivaten des Äthans von Spence und Easley[3]) zwischen 0,8 und 3 μ verglichen worden. Auch bei diesen Untersuchungen wurde mit Gitterspektrometern gearbeitet und im Falle der Methanderivate zeigten sich die gleichen Ergebnisse, wie sie von Easley, Fenner und Spence mitgeteilt sind. Für die Bandenverlagerungen der Äthanderivate ergaben sich jedoch keinerlei Gesetzmäßigkeiten.

Im vorliegenden Fall können sechs Substanzpaare verglichen werden, nämlich sämtliche Chlor- und Bromderivate des Methans, davon Chlormethyl und Brommethyl sowohl im flüssigen als auch im gasförmigen Aggregatzustand, ferner aus der Äthanreihe Chlor- und Bromäthyl, Äthylenchlorid—Äthylenbromid und Tetrachloräthan—Tetrabromäthan.

Die Registrierkurven entsprechender Chlor- und Bromderivate zeigen zwar, wie bereits besprochen wurde, in allen Fällen weitgehende Ähnlichkeiten, trotzdem sind sie nicht vollkommen identisch und dadurch wird ein genauer Vergleich erschwert. Aus Tabelle 3 ersieht man aber, daß Brom die Banden stärker nach kurzen Wellen verschiebt (also die Bindungs-

Tabelle 3.

Substanz		Lage der Absorptionsmaxima				$\Delta\nu$ in cm^{-1}
		λ in Å		ν in cm^{-1}		
CH_3Cl	Gas	8874	8895	11265	11239	+ 76, + 63
CH_3Br	Gas	8815	8845	11341	11302	
CH_3Cl	fl.	8880		11258		+ 48
CH_3Br	fl.	8842		11306		
CH_2Cl_2		8840		11309		+ 25
CH_2Br_2		8820		11334		
$CHCl_3$		8836		11314		— 5
$CHBr_3$		8840		11309		
C_2H_5Cl		8970		11145		+ 40
C_2H_5Br		8938		11185		
$C_2H_4Cl_2$		8915		11214		+ 9
$C_2H_4Br_2$		8908		11223		
$C_2H_2Cl_4$		8922		11206		— 31
$C_2H_2Br_4$		8946		11175		

[1]) W. H. Bennet u. Ch. F. Meyer, Phys. Rev. (2) **32**, 888, 1928. — [2]) J. G. Moorhead, ebenda **39**, 788, 1932. — [3]) J. Spence u. M. A. Easley, ebenda **34**, 730, 1929.

festigkeit stärker erhöht) als Chlor, doch werden die Unterschiede mit wachsendem Halogengehalt kleiner, bei den Monohydriden HCX_3 bzw. HX_2C— tritt sogar eine Umkehr der Frequenzverlagerung ein.

Ganz allgemein läßt sich also sagen, daß auch das Halogen eine deutliche konstitutionelle Einwirkung auf die CH-Valenz zeigt, doch eine wesentlich geringere, als sie der Sättigungsgrad der C—C-Bindung ausübt. Im Gegensatz zum Hydroxyl (Alkohole), das bindungslockernd wirkt, erhöht das Halogenatom die CH-Frequenz, und zwar das Brom etwas stärker als das Chlor, doch wird diese Erhöhung bei vermehrtem Einbau von Halogenatomen teilweise wieder rückgängig gemacht, beim Brom wiederum stärker als beim Chlor. Daß es sich bei diesen geringen Frequenzänderungen nicht um das Mitschwingen der Halogenatome handelt, sondern daß es echte Änderungen der Bindungsfestigkeit in der CH-Valenz sind, wird im folgenden Teil noch nachgewiesen.

Heidelberg, Physikal.-chem. Institut der Universität, Dezember 1935.

Absorptionsuntersuchungen an Kohlenwasserstoffen im nahen Ultraroten.

IV. Berechnung von anharmonischen Valenzschwingungen mehratomiger Moleküle.

Von **R. Mecke** in Heidelberg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Januar 1935.)

Grundlage der Berechnung anharmonischer Oberschwingungen ist das Valenzkraftmodell des Moleküls, Ausgangspunkt die Schrödingersche Schwingungsgleichung, Methodik die bekannte Störungsrechnung bis zur zweiten Näherung. Als Störung werden betrachtet der konstitutionelle Einfluß der potentiellen Wechselwirkungsenergie, das mechanische Mitschwingen anderer Atommassen des Moleküls (gekennzeichnet durch einen Koppelungsfaktor α und einen Mitführungskoeffizienten ε) und die Anharmonizität der Bindung. Diskutiert werden die beiden Fälle zweier harmonischen Schwingungen verschiedener und gleicher Eigenfrequenz, um die Gültigkeitsgrenzen der Störungsrechnung und die Zuordnungsmöglichkeiten zu bestimmten Atomgruppen festzulegen, ferner die gekoppelten, anharmonischen Oberschwingungen verschiedener Eigenfrequenzen. Wichtig ist besonders bei anharmonischen Oberschwingungen der Fall der Resonanz. Bei fester Koppelung erfolgt die Beschreibung durch die Eigenwerte v_s und v_a der symmetrischen und antisymmetrischen Grundschwingung. Die lose Koppelung ergibt jedoch ein ganz anderes Aufspaltungsbild der Oberschwingungen, denn hier ist die Beschreibung durch die Quantenzahlen v_1 und v_2 der ungestörten Grundfrequenzen zweckmäßiger und die Oberschwingung hat fast die gleiche Größe wie die einer einzigen Valenz. Dieser Fall liegt bei allen CH-Schwingungen vor, so daß mit Hilfe dieser Überlegungen eine sehr weitgehende Zuordnung der Teilbanden zu den einzelnen CH-Gruppen möglich wird.

Die in den vorhergehenden Arbeiten mitgeteilten Untersuchungen über die Absorption einiger Kohlenwasserstoffe im nahen Ultraroten haben eine Fülle von zum Teil überraschenden experimentellen Ergebnissen gebracht, die immer mehr die Eignung derartiger Untersuchungen zur Lösung stereochemischer Probleme beweisen. Gegen diese neue Methode wird aber immer wieder der Einwand erhoben, daß bei dem der Absorption zugrunde liegenden Schwingungsvorgang das Molekül stets als ein unteilbares Ganzes schwingt und daß daher das Mitschwingen anderer Atome die Schlüsse, die man über das Verhalten einer einzigen Valenz ziehen will, in unübersichtlicher und rechnerisch schwer erfaßbarer Weise verfälscht. Das Experiment hat diesem Einwand im Falle der CH-Schwingungen zwar nicht Recht gegeben. Trotzdem erscheint es notwendig und es sei daher der Zweck der folgenden Arbeit, diesen Vorwurf auch rechnerisch nach den Methoden der Wellenmechanik zu entkräften. Nachdem wir so die Einflüsse des

Mitschwingens von Nachbargruppen im Molekül auf zwei verschiedene Weisen, d. h. sowohl experimentell als auch rechnerisch, kennengelernt haben, wird es sich zeigen, daß diese bei der CH-Schwingung von untergeordneter Bedeutung sind und daß daher aus den CH-Oberschwingungen durchaus sichere Schlüsse über das stereochemische Verhalten der *einzelnen* CH-Bindung gezogen werden können. Grundlage all dieser Überlegungen sei das mechanisch aufgefaßte Valenzkraftmodell eines Moleküls, Ausgangspunkt die Schrödingersche Schwingungsgleichung und Methodik die bekannte Störungsrechnung, die möglichst bis zur zweiten Näherung $W = W_0 + \lambda W_1 + \lambda^2 W_2$ ausgedehnt wird. Die langwierigen Rechnungen selbst müssen hier allerdings übergangen werden und lediglich die Ergebnisse sollen im folgenden mit dem Wortschatz diskutiert werden, den wir von der Behandlung des Problems gekoppelter Schwingungen her kennen. Auf diese Weise erhalten wir von dem Molekülvorgang eine recht anschauliche Vorstellung, die manchen experimentellen Befund verständlich macht.

Wir wollen hier aber nur ein Beispiel durchrechnen, und zwar den Fall zweier Valenzen, die endständig an einen Molekülrest R gebunden sind[1]) und deren Eigenfrequenzen *ohne* gegenseitige Beeinflussung $2\pi\nu_1 = \sqrt{f_1/\mu_1}$ und $2\pi\nu_2 = \sqrt{f_2/\mu_2}$ wären. f_1 und f_2 sind die harmonischen „Federkräfte", μ_1 und μ_2 die reduzierten Massen der beiden Valenzen.

Aus der Schrödingerschen Differentialgleichung

$$\frac{1}{\mu_1}\frac{\partial^2\psi}{\partial q_1^2} + \frac{2\alpha}{\sqrt{\mu_1\mu_2}}\frac{\partial^2\psi}{\partial q_1\partial q_2} + \frac{1}{\mu_2}\frac{\partial^2\psi}{\partial q_2^2} + \frac{8\pi^2}{h^2}[W - V_1(q_1) - V_2(q_2) - 2\beta V_{12}(q_1, q_2)]\psi = 0 \quad (1)$$

ersieht man dann sofort, daß bei der Ermittlung der gegenseitigen Störung stets zwei Einflüsse voneinander zu trennen sind, nämlich einmal der der Wechselwirkungsenergie $V_{12}(q_1, q_2)$ als ein „konstitutioneller Einfluß" der Valenzbindung und dann das mechanische „Mitschwingen" der anderen Valenzmasse, in Gleichung (1) gekennzeichnet durch den „Koppelungsfaktor" α. Es war nun allgemein üblich, den auf diesen letzteren Anteil zurückzuführenden Ausdruck $\frac{2\alpha}{\sqrt{\mu_1\mu_2}}\frac{\partial^2\psi}{\partial q_1\partial q_2}$ der Gleichung (1) durch eine lineare Koordinatentransformation, d. h. durch die Einführung von sog.

[1]) Diese Einschränkung wird hier nur wegen der später erfolgenden Spezialisierung auf die CH-Bindung gewählt. Die Verallgemeinerung auf beliebige Valenz- und Deformationsschwingungen macht keinerlei Schwierigkeiten und soll einer weiteren Arbeit vorbehalten bleiben.

Normalkoordinaten zum Verschwinden zu bringen. Beim Vorliegen einer rein harmonischen Bindung bleibt dies auch der gegebene Weg; er ist sogar — wie sich später zeigen wird — noch für die Grundschwingungen anharmonischer Bindungen zulässig. Sobald man aber wie bei unseren Untersuchungen auch die Oberschwingungen in den Kreis der Betrachtungen ziehen muß, ist es oft, ganz besonders aber bei den Hydriden, zweckmäßiger, den Koppelungsausdruck $\frac{\partial^2 \psi}{\partial q_1 \partial q_2}$ genau so wie die Wechselwirkungsenergie V_{12} als eine Störung zu betrachten, d. h. unter Betonung der Selbständigkeit einer Valenz auf die ja doch nie ganz strenge Lösung mit den üblichen Normalkoordinaten zu verzichten.

Man gewinnt dadurch einmal den Vorteil, die Frage nach der *Zuordnungsmöglichkeit* einer beobachteten Frequenz zu einer bestimmten Atomgruppe des Moleküls besser beantworten zu können, vor allem hält man aber die so wertvolle, scharfe Trennung zwischen reiner Valenzeigenschaft (V_1 und V_2) und gegenseitigem konstitutionellen Einfluß V_{12} aufrecht, eine Trennung, die nämlich beim Vorliegen anharmonischer Schwingungen durch die *lineare* Koordinatentransformation verloren geht. Wir führen daher bereits in Gleichung (1) den bei derartigen Störungsrechnungen üblichen Ansatz $\psi = \psi_1 \cdot \psi_2 + \varphi$ ein und vernachlässigen neben Gliedern von $\beta\varphi$ nun auch solche von $\alpha\varphi$ als Störungen höherer Ordnung.

Die Störungsfunktion der Gleichung (1) lautet jetzt also[1])

$$2\left[\beta V_{12}(q_1, q_2) - \alpha' \frac{\partial \ln \psi_1}{\partial q_1} \cdot \frac{\partial \ln \psi_2}{\partial q_2}\right] \psi, \tag{2}$$

und man sieht hieraus leicht, daß bei der Koppelungsstörung die Matrixelemente antisymmetrisch sein müssen, denn es gilt stets

$$\int \frac{\partial \psi_n}{\partial q} \bar{\psi}_m \, dq + \int \frac{\partial \psi_m}{\partial q} \bar{\psi}_n \, dq = 0; \quad \int \frac{\partial \psi_n}{\partial q} \bar{\psi}_n \, dq = 0, \tag{3}$$

und da bei harmonischer Bindung als Eigenfunktionen die Hermiteschen, bei anharmonischer Bindung [Morsescher Ansatz; $W = h\nu_0 (v + \frac{1}{2}) - h\nu_0 x (v + \frac{1}{2})^2$] nur die Legendreschen Polynome in Betracht kommen, so lassen sich die Elemente der Störungsmatrix sofort angeben:

$$\left.\begin{aligned} q_{v(v-1)} &= -q_{(v-1)v} = \tfrac{1}{2}\sqrt{v\,v} && (H\text{-Polynome}),\\ q_{v(v-1)} &= -q_{(v-1)v} = \tfrac{1}{2}\sqrt{v\,(1-3\,x\,v)\,v} && (L\text{-Polynome}).\\ q_{v(v-2)} &= -q_{(v-2)v} = \tfrac{1}{2}\sqrt{v\,(v-1)\,x\,v} \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

[1]) $\alpha' = \frac{h^2 \alpha}{8\pi^2 \sqrt{\mu_1 \mu_2}}$.

Diese Angaben als Grundlage reichen nun aus, um die folgenden vier Fälle zu diskutieren:

I. Zwei gekoppelte, harmonische Schwingungen *verschiedener* Frequenz (Frequenzverstimmung durch Mitschwingen anderer Molekülmassen).

II. Zwei gekoppelte, harmonische Schwingungen *gleicher* Frequenz (Untersuchung des Resonanzeffektes und Festlegung der Resonanzschärfe).

III. Koppelungseinfluß beim Vorliegen von anharmonischen Schwingungen verschiedener Frequenz.

IV. Störung der Resonanz durch die Anharmonizität der Bindung: a) bei fester Koppelung, b) bei loser Koppelung.

Fall I. Nicht um Neues zu bringen, sondern um vor allem die Grenzen der Störungsrechnung festzulegen, betrachten wir vorerst den Fall der gekoppelten *harmonischen* Schwingungen; es sei also $V_1 + V_2 = \frac{1}{2} f_1 q_1^2 + \frac{1}{2} f_2 q_2^2$, $\beta \cdot V_{12} = 0$ (q_1, q_2 = Kernabstandsänderungen der beiden Valenzen). Diese Rechnung läßt sich ja noch streng mit den folgenden Normalkoordinaten durchführen:

$$q_1' = \frac{1}{\sqrt{1+\varepsilon^2}} (q_1 + \varepsilon \sqrt{f_2/f_1}\, q_2); \qquad q_2' = \frac{1}{\sqrt{1+\varepsilon^2}} (q_2 - \varepsilon \sqrt{f_1/f_2}\, q_1). \quad (5)$$

In diesen Transformationsgleichungen hängt nun der sog. „Mitführungskoeffizient" ε, welcher angibt, wie stark die andere Valenz *mitschwingt*, außer vom Koppelungsfaktor α auch noch von einem „Resonanzfaktor" $\eta = \frac{\nu_1 \cdot \nu_2}{\nu_1^2 - \nu_2^2}$ ab[1]), und zwar ist

$$\varepsilon = \frac{1}{2\alpha\eta} (\sqrt{1 + (2\alpha\eta)^2} - 1). \quad (6)$$

Die strenge Rechnung mit diesen Normalkoordinaten liefert dann aus der Schrödinger-Gleichung den Energieausdruck

$$W = h(v_1 + \tfrac{1}{2}) \sqrt{\nu_1^2 + \alpha\varepsilon\, \nu_1 \cdot \nu_2} + h(v_2 + \tfrac{1}{2}) \sqrt{\nu_2^2 - \alpha\varepsilon\, \nu_1 \cdot \nu_2}, \quad (7)$$

während die Störungsrechnung gemäß Gleichung (2) und (4) bis zur zweiten Näherung $W = W_0 + \alpha W_1 + \alpha^2 W_2$ durchgeführt

$$W = h(v_1 + \tfrac{1}{2})(\nu_1 + \tfrac{1}{2}\alpha\varepsilon\nu_2) + h(v_2 + \tfrac{1}{2})(\nu_2 - \tfrac{1}{2}\alpha\varepsilon\nu_1) \quad (8)$$

ergibt, einen Ausdruck, den man sofort aus Gleichung (7) durch Reihenentwicklung nach $(\alpha\varepsilon)$ erhält. Um also eine Störungsrechnung befriedigend anwenden zu können, wird hier lediglich $(\alpha\varepsilon)^2 \ll 1$ gefordert, und diese Bedingung ist in der Regel genügend erfüllt. Denn bei loser Koppelung *oder* bei einem großen Frequenzunterschied, d.h. für $\alpha\eta \ll 1$, läßt sich auch

[1]) Es sei stets $\nu_1 > \nu_2$, also $\eta > 0$ gewählt.

Gleichung (6) in eine Reihe nach $\alpha\eta$ entwickeln und der Mitführungskoeffizient wird dann von gleicher Größenordnung klein [$\varepsilon \sim \alpha\eta\,(1-\alpha^2\eta^2)$]. Eine Frequenzverstimmung tritt also erst in zweiter Näherung ($\alpha^2 W_2$) auf, nämlich

$$\Delta\nu_1 \sim \tfrac{1}{2}\alpha^2\eta\nu_2 \text{ bzw. } \Delta\nu_2 \sim -\tfrac{1}{2}\alpha^2\eta\nu_1 \qquad (9)$$

und es hat somit in all diesen Fällen immer einen Sinn, die beobachtete Normalschwingung einer ganz bestimmten Atomgruppe zuzuordnen. Es liegen charakteristische Valenz- und Deformationsschwingungen vor.

Fall II. Nähern wir uns aber der Resonanz ($\eta \to \infty$), so muß Gleichung (6) nach reziproken ($\alpha\eta$)-Werten entwickelt werden und es wird $\varepsilon \sim 1 - \dfrac{1}{2\alpha\eta}$, d. h. die Schwingung verteilt sich jetzt immer *gleichmäßiger* auf beide Valenzen und es tritt die bekannte Resonanzaufspaltung in eine symmetrische $[\nu_s = \nu_0\,(1+\tfrac{1}{2}\alpha)\,(v_s+\tfrac{1}{2})]$ und eine antisymmetrische Schwingung $[\nu_a = \nu_0\,(1-\tfrac{1}{2}\alpha)\,(v_a+\tfrac{1}{2})]$ ein, mit den beiden Normalkoordinaten $q_s = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(q_1+q_2)$ und $q_a = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(q_1-q_2)$. Ganz allgemein bleibt also die Schwingung nur für die betreffende Atomgruppen*art* charakteristisch, eine Lokalisierungsmöglichkeit innerhalb der unter sich gleichartigen Atomgruppen geht jedoch verloren. Trotzdem ist auch im Resonanzfall die Störungsrechnung in der angegebenen Näherung möglich, da $\alpha^2 W_2$ vernachlässigt werden kann.

Nun ist beim Valenzkraftsystem der Koppelungsfaktor α leicht als einfache Massenfunktion der *gemeinsamen* Atome zweier Schwingungen angebbar[1]), z. B. für den Fall zweier Valenzschwingungen[2]) mit gemeinsamem Zentral(C-)Atom $\alpha = \dfrac{\cos\gamma}{C}\sqrt{\mu_1\cdot\mu_2}$.

Da nun $\mu < C$ und $\varepsilon \leqq 1$ ist, so ist stets auch $\alpha\varepsilon < 1$, und zwar um so kleiner, je mehr sich der Valenzwinkel γ dem Rechten nähert, und je leichter die Massen m_1 und m_2 der Endatome sind. Die Koppelung wird sogar klein von der Größenordnung α^{n+1}, wenn die beiden Valenzen statt durch ein gemeinsames Atom durch eine n-gliedrige Valenzkette miteinander verknüpft sind, z. B. beträgt bei der uns besonders interessierenden symmetrischen HC—CH-Konfiguration die Koppelung $\dfrac{\cos^2\gamma\,\mu_{CH}\mu_{CC}}{c^2}\left(\dfrac{\nu_{CC}^2}{\nu_{CH}^2-\nu_{CC}^2}\right)$, hängt also vom ($\alpha\varepsilon$)-Wert des Zwischengliedes ab.

---

[1]) Näheres s. R. Mecke im Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys. (Eucken u. Wolf) **9**, 334ff., 1934. — [2]) Auch für die Deformationsschwingungen lassen sich ähnliche Ausdrücke berechnen.

In der Tabelle 1 sind nun für die in den vorhergehenden Arbeiten in Betracht kommenden HC-Kombinationen die Koppelungs- und Resonanzfaktoren, Mitführungskoeffizienten und die dadurch hervorgerufenen Frequenzverstimmungen der CH-Schwingung angegeben.

Tabelle 1. Koppelungseinflüsse auf die CH-Valenzschwingung.

	ν_1	ν_2	α	η	ε	$\Delta\nu_1$		α	$\Delta\nu_1$
H—C—C	3000	1000	−0,065	0,375	0,025	+ 0,81	HC—CH	0,0005$_4$	± 0,81
H—C=C	3100	1600	−0,098	0,71	0,069	+ 5,4	HC=CH	0,0035	± 5,4
H—C≡C	3300	2100	−0,196	1,05	0,198	+ 40,5	HC≡CH	0,025	± 40,5
H—C—Cl	3000	700	−0,080	0,25	0,020	+ 0,56	$H_2C—CH_2$	0,0011	± 1,6[1])
H—C—Br	3000	600	−0,086	0,21	0,018	+ 0,46	$H_3C—CH_3$	0,0016	± 2,5[1])
H_2—C—	3000	3000	−0,026	∞	± 1	± 40	$H_2C=CH_2$	0,007	± 11[1])
H_2—C=	3100	3100	−0,039	∞	± 1	± 60			

Wir sehen daraus, wie klein gerade bei der CH-Frequenz diese Beträge ausfallen, denn nur die H_2C-Resonanz und die Acetylenbindung (Valenzwinkel = 180°) liefern Frequenzverschiebungen, die die Meßgenauigkeit wesentlich überschreiten. Beachtenswert sind besonders die Koppelungswerte bei den Äthan- und Äthylenderivaten, denn hier läßt sich ein für Konstitutionsprobleme besonders wichtiger Schluß über die erforderliche Resonanzschärfe ziehen: Sind nämlich bei einem unsymmetrischen Kohlenwasserstoff $R_1HC—CHR_2$ die beiden CH-Frequenzen infolge der Unsymmetrie, sei es durch konstitutionellen Einfluß, sei es durch Mitschwingen von Nachbargruppen, nur um etwa 3 bis 15 cm^{-1} (d. h. $\eta \sim 100 - 500$) gegeneinander verstimmt, so ist der Mitführungskoeffizient ε wegen der hier vorliegenden losen Koppelung α bereits so klein geworden, daß eine Lokalisierung der Schwingung eintritt, eine Zuordnung derselben zu einer bestimmten CH-Gruppe daher durchaus erlaubt ist. *Wir stellen somit eine recht beachtliche Resonanzschärfe* ($\Delta\nu/\nu \sim 1 - 5\,‰$!) *fest und nur die bisher sehr stiefmütterliche Behandlung der* CH-*Frequenzen ist die Ursache, daß dieses wichtige Konstitutionskriterium nicht die ihm gebührende Beachtung gefunden hat*, denn zahlreich sind die schon jetzt anführbaren Beispiele, die die Richtigkeit dieser Folgerung beweisen. Aus dem umfangreichen Material der Raman-Spektroskopie greifen wir in Tabelle 2 nur einige hier interessierende Halogenderivate und ihre Isomeren heraus. So sind z. B. beim Glykolchlorhydrin (Nr. 8), sowohl die Frequenzen des 1, 2-Dichloräthans (Nr. 5) als auch die des Glykols nachweisbar, da das Halogen die CH-

[1]) Diese Verstimmung erfolgt lediglich bei den π-Schwingungen. Die entsprechenden σ-Schwingungen sind durch Deformationsschwingungen miteinander gekoppelt, die Verstimmungen sind daher hier wesentlich kleiner

Tabelle 2. CH-Valenzschwingungen einiger Halogenderivate.

Nr.	Formel	HCl_2C-	H_2ClC-	H_3C-	$HXC=$	$H_2C=$	H_2XC-
1	HCl_2C-CCl_3	2985					
2	HCl_2C-CCl_2H . . .	2982					
3	$HCl_2C-CClH_2$ . . .	2989	2959 *s* 3020 *a*				
4	HCl_2C-CH_3	2989		2934 *s* 3007 *a*			
5	$H_2ClC-CClH_2$ . . .		2956 *s* 3001 *a*				
6	$H_2ClC-CH_3$		2966 *s* — *a*	2930 *s* — *a*			
7	$(H_2ClC)_2-CH_2$ . . .		2959 *s* 3011 *a*				2913 *s* — *a*
8	$H_2ClC-CH_2OH$. . .		2959 *s* 3000 *a*				2874 *s* 2925 *a*
9	H_3C-CCl_3			2936 *s* 3001 *a*			
10	$(H_3C)_2-CCl_2$			2934 *s* 2993 *a*			
11	$HClC=CCl_2$				3082		
12	$HClC=CClH$				3077		
13	$HClC=CH_2$				3078	3027 *π*	
14	$H_2C=CClCH_3$ . . .			2926 *s* 2990 *a*	—	3050 *π* 3112 *σ*	
15	$H_2C=CH_2$				—	3019 *π s* 3107 *σ s*	
16	$H_2C=CHCH_2Cl$ . .		2958 *s* 2991 *a*		3087	3020 *π*	
17	$H_2C=CHCH_2OH$ . .				3087	3011 *π*	2867 *s* 2920 *a*
18	$H_2C=CH-HC=CH_2$				3090	3000 *π*	
		2985	2960 *s* 3010 *a*	2930 *s* 2995 *a*	3080	3020 *π* 3110 *σ*	

Bindungsfestigkeit stets etwas erhöht (Frequenzerhöhung um etwa 25 cm^{-1}), die Hydroxylgruppe diese aber verringert (Frequenzerniedrigung um etwa 70 cm^{-1}). Während hier also der konstitutionelle Einfluß der verschiedenen Nachbargruppen für die Verstimmung maßgebend ist (der Einfluß des Mitschwingens ist von untergeordneter Bedeutung), werden beim Trichloräthan (Nr. 3) und anderen unsymmetrischen Äthanderivaten (Nr. 4, 6, 7), besonders aber bei der Vinylgruppe (Nr. 13, 16 bis 18), die CH_2-Schwingungen durch *Resonanz* stärker verstimmt, wir können also bei letzterer immer zwei Frequenzen der $=CH_2$-Gruppe (3020, 3100, letztere tritt im Raman-Spektrum meistens nicht oder nur sehr schwach auf) und eine der $=CH$-Gruppe (3080) zuordnen. Ganz unsymmetrische Verbindungen

wie etwa Allylalkohol (Nr. 17) oder Allylchlorid (Nr. 16) lassen somit die Frequenzen der H_2C—-, H_2C=- und HC=-Gruppen nebeneinander erkennen. Die Zahl derartiger Beispiele ließe sich noch erheblich vergrößern und man kommt so bei den Kohlenwasserstoffen zu einer recht weitgehenden Differenzierung des XH-Raman-Spektrums in einzelne H_3C—-, H_2C—-, HC—-, H_2C=-, HC=-, HO—-, HN—- usw. Schwingungen. Betont sei aber nochmals, daß diese Überlegungen nur für die harmonischen Schwingungen bzw. für die Grundschwingungen (s. u.) gelten. Wie weit die Resonanzschärfe bei anharmonischen Oberschwingungen geht, eine Schwingungslokalisierung also auch hier besteht, erfordert besondere Untersuchungen, da die Anharmonizität einer Bindung hier einen ganz entscheidenden Einfluß ausübt.

Fall III. Wir berücksichtigen die Anharmonizität wie üblich durch den Morseschen Potentialansatz $V = D(1-y)^2$, $(y = e^{-a(r-r_0)})$ mit der Eigenwertlösung $W = h\nu(v+\frac{1}{2}) - h\nu x(v+\frac{1}{2})^2$. Die Störungsrechnung führen wir wieder nach dem Parameter α durch: $W = W_0 + \alpha W_1 + \alpha^2 W_2$ unter Vernachlässigung höherer Potenzen bei den anharmonischen Gliedern x_1 und x_2.

Dann ist der Fall, daß keine Resonanz vorliegt, schnell erledigt, denn der Energieausdruck lautet jetzt

$$W/h = (\nu_1 + \tfrac{1}{2}\alpha\varepsilon\nu_2)(v_1+\tfrac{1}{2}) + (\nu_2 - \tfrac{1}{2}\alpha\varepsilon\nu_1)(v_2+\tfrac{1}{2}) - \nu_1 x_1 (v_1+\tfrac{1}{2})^2 - \nu_2 x_2 (v_2+\tfrac{1}{2})^2 + \text{Glieder mit } \alpha^2 x_1 \text{ und } \alpha^2 x_2. \quad (10)$$

Die beiden ersten Glieder dieser Gleichung sind identisch mit denen der Gleichung (8), besagen daher nichts Neues, ebenso nicht die beiden folgenden, da es die bekannten Anharmonizitätsausdrücke des zweiatomigen Moleküls sind, die hier rein additiv hinzutreten. Schließlich können die in Gleichung (10) im einzelnen nicht angeführten Glieder zweiter Näherung ($\alpha^2 x_1$ und $\alpha^2 x_2$) bei fast allen Hydriden als klein von höherer Größenordnung ($x = 0{,}02$; α s. Tabelle 1) vernachlässigt werden. Sie sind multipliziert einmal mit den Resonanzfaktoren

$$\eta_{11} = \frac{\nu_1\nu_2}{\nu_1^2 - \nu_2^2}, \quad \eta_{12} = \frac{2\nu_1\nu_2}{\nu_1^2 - (2\nu_2)^2}, \quad \eta_{21} = \frac{2\nu_1\nu_2}{(2\nu_1)^2 - \nu_2^2}$$

und dann noch mit *quadratischen* Funktionen der beiden Quantenzahlen v_1 und v_2. Liegt daher keine Resonanz von ν_1 mit der *Grund-* ($\nu_1 = \nu_2$) oder aber mit *der ersten Oberschwingung* ($\nu_1 = 2\nu_2$) vor, so verhalten sich zwei anharmonische Schwingungen mit in v quadratischen Energieausdrücken genau so, wie zwei getrennte Schwingungen, nur daß die Frequenzen gegen diese gemäß Gleichung (9) etwas verstimmt sind.

Das Resultat des Falles I zweier harmonischer Schwingungen verschiedener Frequenzen bleibt also auch bei anharmonischer Bindung im wesentlichen bestehen. Werden daher bei Ober- und Kombinationsschwingungen Bandenverlagerungen festgestellt, die unter den gegebenen Voraussetzungen [$\nu_1 \neq \nu_2$, $2\nu_2$ und $\alpha^2 \eta x (v_1 + \frac{1}{2})(v_2 + \frac{1}{2})$ klein von höherer Ordnung] die durch Gleichung (10) gegebenen Beträge überschreiten, so können sie jetzt sicher auf konstitutionelle Einflüsse zurückgeführt werden.

In Tabelle 3 sind nun für die bisher untersuchten Mono- und Dihydride die Koppelungsbeiträge bestimmt und in der letzten Spalte (ν_{korr}) in Rechnung gesetzt worden. Dabei konnten die symmetrischen HRC—CRH-Verbindungen wegen der geringen Koppelung als Monohydride behandelt werden (s. u.), während dies bei den Acetylenen nicht mehr erlaubt ist; hier mußte sogar die Rechnung wegen $\alpha \sim x$ etwas genauer durchgeführt werden. Sehen wir aber von diesen letzteren ab, so sind die Mitschwingungsbeiträge und insbesondere ihre *Unterschiede bei homologen Verbindungen* recht gering. Bei einer Meßgenauigkeit von etwa $\pm 10\,\mathrm{cm^{-1}}$ und einer weiteren Toleranz für die hier nicht berücksichtigten Glieder höherer Ordnung und die Koppelungen mit den Deformationsschwingungen können wir daher jetzt Bandenverlagerungen von mehr als $\sim 20\,\mathrm{cm^{-1}}$ als reelle Festigkeitsänderungen der HC-Valenz auffassen. Demnach ruft das Halogen nur eine geringe *Frequenzerhöhung* der HC-Schwingung hervor, die jedoch bei den Monohydriden, d. h. beim Vorhandensein mehrerer Halogenatome wieder etwas zurückgegangen ist, und zwar beim Brom stärker als beim Chlor. Wesentlich größer sind die Unterschiede jedoch, die der Sättigungscharakter hervorruft, und zwar lassen sich jetzt mit größerer Sicherheit als bisher die folgenden durchschnittlichen Bandenverlagerungen von $v = 4$ gegen die Methanderivate angeben: C—C: $-115\,\mathrm{cm^{-1}}$, C=C: $+270\,\mathrm{cm^{-1}}$, C≡C: $+1225\,\mathrm{cm^{-1}}$, C≡N: $+1155\,\mathrm{cm^{-1}}$.

Fall IV. (Resonanz anharmonischer Schwingungen.) Den Fall $\nu_1 = 2\nu_2$ wollen wir hier außer Betracht lassen, obwohl auch er beobachtet wird (z. B. bei den Deformationsschwingungen des CO_2 und des $-CH_2$). Die Resonanz zweier Grundschwingungen $\nu_1 = \nu_2$ erfordert jedoch wegen der recht großen Anzahl von gleichartigen Atomgruppen in Kohlenwasserstoffverbindungen, die stets zu derartigen Resonanzerscheinungen Veranlassung geben müssen, eine eingehende Betrachtung. Sie führt zurück auf die bei Atomproblemen schon oft behandelte Resonanz- oder Austauschentartung, bei der die Schwingungsbeschreibung durch Normalkoordinaten zunächst mehrdeutig bleibt, äußerlich gekennzeichnet durch das Auftreten einer „Hauptquantenzahl" v, von der allein die Schwingungsenergie abhängt,

und einer „inneren" oder „Nebenquantenzahl" $l \leqq v$. Letztere erscheint im Energieausdruck erst dann, wenn eine ganze oder teilweise Aufhebung der Entartung durch eine Störung erfolgt und die Art dieser Störung bedingt dann die Anpassungsmöglichkeit der Schwingung an *bestimmte* Normalkoordinaten. Liefert z. B. in unserem Falle die Störungsrechnung bereits in erster Näherung eine Aufspaltung der $(v+1)$fach entarteten Valenzschwingung von $\pm \frac{1}{2} \alpha r_0 l$, so läßt sich die Schwingung am zweckmäßigsten durch die Normalkoordinaten q_s und q_a des Falles II beschreiben, denn dieser kann mit $v = v_s + v_a$ und $l = v_s - v_a$ leicht in die Form

$$W/h = \nu_0 (v+1) \pm \tfrac{1}{2} \alpha r_0 l \tag{11}$$

gebracht werden. Andererseits kann es vorkommen, daß die Schwingungsentartung erst in höherer Ordnung aufgehoben wird, daß z. B. die Störungsrechnung nur in l quadratische Glieder liefert, die Schwingung also für $l \neq 0$ zweifach entartet bleibt (sog. l-Verdoppelung). Ein Beispiel dieser Art wären zwei gleiche, *anharmonische* Schwingungen mit sehr loser Koppelung ($\alpha \to 0$), bei der daher die Koordinaten q_1 und q_2 der beiden Valenzen die gegebenen Normalkoordinaten sind. Mit $v = v_1 + v_2$ und $l = v_1 - v_2$ erhält man so aus dem bekannten Energieausdruck einer anharmonischen Schwingung

$$W/h = \nu_0 (v+1) - \tfrac{1}{2} \nu_0 x [(v+1)^2 + l^2], \tag{12}$$

und zwar bleibt die Schwingung auch in höherer Näherung (Glieder mit v_1^n und v_2^n, $n > 2$) für $l \neq 0$ zweifach entartet.

Ein weiteres, hier nicht zur Diskussion stehendes Beispiel dieser Art liefern die Knickschwingungen gestreckter Moleküle oder die σ-Schwingungen der Pyramidenmoleküle CX_3, wo Polarkoordinaten $q_1 = r \cos \varphi$ und $q_2 = r \sin \varphi$ die geeignete Schwingungsbeschreibung ergeben, der Energieausdruck aber lautet

$$W h = \nu_0 (v+1) - \tfrac{1}{4} \nu_0 x [3 (v+1)^2 - (l^2 + 1)]. \tag{13}$$

Gleichzeitig unterliegt l als „azimutale" Quantenzahl der Auswahlregel $\Delta l = 0, \pm 1$.

Also bereits der — experimentell feststellbare — Energiewert läßt die Störungsart erkennen und in unserm Falle zweier gekoppelter, anharmonischer Valenzschwingungen wird es somit einzig und allein von der gegenseitigen Größe der Koppelung α und der Anharmonizität x abhängen, ob die Beschreibung der durch diese beiden Faktoren gleichzeitig gestörten Schwingung zweckmäßiger nach Gleichung (11) mit den Normalkoordinaten

q_s und q_a einer symmetrischen und antisymmetrischen Grundschwingung oder mit den Koordinaten q_1 und q_2 der beiden Einzelvalenzen [Gleichung (12)] erfolgt. Ausgehend wieder von Gleichung (1) mit dem Morseschen Potentialansatz $V_1 = V_2 = D\,(1 - e^{-a\,(r-r_0)})^2$, $V_{12} = 0$ lauten die Elemente der Störungsmatrix [Gleichung (4)] jetzt

$$q_{l(l-2)} = \frac{r_0}{2}\sqrt{\left(\frac{v+l}{2}\right)\left(\frac{v-l}{2}+1\right)}\,[1 - 3\,x\,(v+1)], \qquad (4\,a)$$

wobei l die Werte $v, (v-2) \cdots \geqq l \geqq \cdots -(v-2), -v$ annehmen kann. Aufeinanderfolgende l-Werte unterscheiden sich also stets um 2, d. h. die ungestörte Schwingung ist $(v+1)$fach entartet. Die Lösung der Energiematrix erfolgt dann am besten durch eine Reihenentwicklung nach $4\,x/\alpha$ bei fester Koppelung ($\alpha > 4\,x$) oder nach $\alpha/4\,x$ bei loser Koppelung ($\alpha < 4\,x$).

a) Wir behandeln zuerst den Fall der starken Koppelung, wie er z. B. beim CO_2, den Kettenschwingungen (C—C—C) oder bei Gruppen wie CCl_2 u. a., *nicht* aber bei den CH-Schwingungen vorliegt. Hier lautet die Näherungslösung unter den gleichen Voraussetzungen wie bei Fall III

$$W/h = r_0\,(v+1) \pm \tfrac{1}{2}\,\alpha\,r_0 l - \tfrac{1}{4}\,r_0 x\,[3\,(v+1)^2 - (l^2+1)] \ldots, \qquad (14)$$

d. h. es tritt zu der Resonanzaufspaltung $\pm\,\frac{1}{2}\,\alpha r_0 l$ wie bisher der quadratische Ausdruck der anharmonischen Bindung additiv hinzu, jedoch in einer anderen Abhängigkeit von den Quantenzahlen, als wir sie bei verschwindender Koppelung [Gleichung (12)] haben feststellen können. Da nun nach dem oben Gesagten hier die Normalkoordinaten q_s und q_a der Gleichtakt- und Gegentaktschwingung die zweckmäßigere Beschreibung liefern, können wir jetzt auch wieder unsere Quantenzahlen v_s und v_a ($v = v_s + v_a$, $l = v_s - v_a$) und die ihnen entsprechenden Grundschwingungen $r_s = r_0\,(1 + \frac{1}{2}\,\alpha)$; $r_a = r_0\,(1 - \frac{1}{2}\,\alpha)$ einführen und erhalten dann den Energieausdruck[1])

$$W/h = r_s\,(v_s + \tfrac{1}{2}) + r_a\,(v_a + \tfrac{1}{2}) - \tfrac{1}{2}\,r_0 x\,(v_s + \tfrac{1}{2})^2 - \tfrac{1}{2}\,r_0 x\,(v_a + \tfrac{1}{2})^2 - 2\,r_0 x\,(v_s + \tfrac{1}{2})\,(v_a + \tfrac{1}{2}). \qquad (14\,a)$$

Uns interessiert hier aber vorwiegend die Frequenzverlagerung der gestörten Schwingung gegenüber der entsprechenden Oberschwingung einer einzigen Valenz [$r_{0\,v} = r_0 v - r_0 x\,v\,(v+1)$]

$$\Delta r_{0\,v} = \pm\,\tfrac{1}{2}\,\alpha\,r_0 l + \tfrac{1}{4}\,r_0 x\,[v\,(v-2) + l^2]. \qquad (15)$$

[1]) Ein konstantes Glied $r_0\,x/4$ ist weggelassen worden.

Man erhält also ein nicht ganz symmetrisches Aufspaltungsbild, das z. B. für die dritte Oberschwingung ($v = 4$) die Beträge hat

s-(π-) Schw. $\Delta\nu$: $+ 2(\alpha + 3x)\nu_0 \qquad + 2x\nu_0 \qquad - 2(\alpha - 3x)\nu_0$,
a-(σ-) Schw. $\Delta\nu$: $\qquad + (\alpha + 3x)\nu_0 \quad - (\alpha - 3x)\nu_0$,

ein Ergebnis, das dem experimentellen Befund bei den Kohlenwasserstoffen nicht entspricht, weil eben die Voraussetzung hierfür — nämlich starke Koppelung — fehlt. So müssen wir denn auch leider feststellen, daß alle Hydridspektrenanalysen (z. B. H_2O, C_2H_2, CH_4, NH_3 u. a.) unzutreffend sind, soweit sie nur auf dieser Grundlage der Zusammensetzung einer Oberschwingung aus bestimmten Anteilen ν_s und ν_a der symmetrischen und antisymmetrischen Grundschwingung erfolgten. Es läßt sich auch leicht zeigen, daß erst die nach Fall b) der losen Koppelung vorzunehmende Quantenzahlzuordnung wirklich befriedigende Resultate ergibt, doch sei diese neue Zuordnung hier im einzelnen nicht gebracht.

b) Bei geringer Koppelung haben wir in erster Näherung den Energieausdruck Gleichung (12), der in weiterer Näherung durch das Zusatzglied[1] $-\nu_0 x\left[1 + \frac{(v+1)^2}{l^2-1}\right]\left(\frac{\alpha}{4x}\right)^2$ ergänzt werden kann. Erst in letzter Näherung erfolgt dann eine Aufspaltung der für $l \neq 0$ noch zweifach entarteten Schwingung in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Anteil, und zwar liefert die Störungsrechnung hier den Betrag

$$\Delta\nu_{v,l} = \pm \frac{\left(\frac{v+l}{2}\right)!}{\left(\frac{v-l}{2}\right)!\, l!^2}\left[2\nu_0 x l^2\left(\frac{\alpha}{4x}\right)^l\right],$$

so daß nur für $l = 1$ (d. h. bei der Grund-, zweiten, vierten usw. Oberschwingung) eine in α lineare Aufspaltung vorliegt, diesmal aber vom Betrage $\pm\frac{(v+1)}{4}\alpha\nu_0$, sonst ist sie von höherer Ordnung klein, z. B. bei den in der Hauptsache nur in Betracht kommenden Banden $l = v$ (s. u.), $\Delta\nu_v = \pm\frac{2v\nu_0 x}{(v-1)!}\left(\frac{\alpha}{4x}\right)^v$. Sie sinkt daher bei der dritten Oberschwingung ($v = 4$) für Werte $\alpha < x$ bereits unter die Nachweisgrenze[2]. Die

[1]) $l \neq 1$; für $l = 1$ gilt $+\nu_0 x(v-1)(v+3)(\alpha/8x)^2$.

[2]) Mit $\nu_0 x \sim 60\,\mathrm{cm}^{-1}$ wird $\Delta\nu_3 \sim \pm 2{,}8\,(\alpha/x)^3$, $\Delta\nu_4 \sim \pm 0{,}31\,(\alpha/x)^4$, $\Delta\nu_5 \sim 0{,}025\,(\alpha/x)^5\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Frequenzverlagerung der Bande gegen die entsprechende einer einzigen Valenz ergibt sich hieraus zu

$$\Delta\nu = \frac{\nu_0 x}{2}\left[r^2 - l^2 - 2\left(1 + \frac{(v+1)^2}{l^2-1}\right)\left(\frac{\alpha}{4x}\right)^2 \pm \frac{4\left(\frac{v+l}{2}\right)!}{\left(\frac{v-l}{2}\right)!\,(l-1)!^2}\left(\frac{\alpha}{4x}\right)^l \right], \quad (16)$$

und die Schwingungsbeschreibung wird jetzt zweckmäßiger durch die ursprünglichen Koordinaten der beiden Valenzen q_1 und q_2 erfolgen mit der Quantenzahldeutung $v = v_1 + v_2$ und $l = v_1 - v_2$.

Auch das Übergangsgebiet läßt sich durch algebraische Gleichungen $v/2$ und $(v/2 + 1)$ Grades bzw. $\binom{v+1}{2}$ Grades, wenn v ungerade ist, leicht berechnen. So erhält man z. B. bei der Grundschwingung sowohl für feste als auch für lose Koppelung den gleichen Aufspaltungsbetrag $\Delta\nu = \pm \frac{1}{2}\alpha\nu_0$ wie bei Fall II der harmonischen Bindung. Für $v = 2$, 3 und 4 gilt jedoch für die symmetrischen Schwingungen

$$\left.\begin{aligned} &\Delta\nu(\Delta\nu - 2\nu_0 x) - \alpha^2\nu_0^2 = 0 && (v=2)\\ &\Delta\nu(\Delta\nu - 4\nu_0 x - \alpha\nu_0) - \tfrac{3}{4}\alpha^2\nu_0^2 = 0 && (v=3)\\ &\Delta\nu(\Delta\nu - 6\nu_0 x)(\Delta\nu - 8\nu_0 x) - \alpha^2\nu_0^2(\Delta\nu - 8\nu_0 x) \\ &\qquad - 3\alpha^2\nu_0^2\Delta\nu = 0 && (v=4) \end{aligned}\right\} \quad (17a)$$

und für die antisymmetrischen

$$\left.\begin{aligned} &\Delta\nu = 0 && (v=2)\\ &\Delta\nu(\Delta\nu - 4\nu_0 x + \alpha\nu_0) - \tfrac{3}{4}\alpha^2\nu_0^2 = 0 && (v=3)\\ &\Delta\nu(\Delta\nu - 6\nu_0 x) - \alpha^2\nu_0^2 = 0 && (v=4) \end{aligned}\right\}. \quad (17b)$$

Dieses Übergangsgebiet zwischen loser und fester Koppelung ist in Fig. 1 dargestellt worden. In ihm verliert selbstverständlich die Zuordnung der Schwingung zu den Koordinaten q_1, q_2 bzw. q_s, q_a ihren Sinn, was vielleicht am meisten in der Zahlenwertsänderung von $l = v_1 - v_2$ bzw. $l' = v_s - v_a$ zum Ausdruck kommt ($l = 0 \to l' = -4$; $l = \pm 2 \to l' = 0, -2$; $l = \pm 4 \to l' = 2, 4$), während der v-Wert und vor allem der Symmetriecharakter der s- und a-Schwingungen bei diesem Übergang erhalten bleibt. Die mechanische Deutung dieses ganzen Schwingungsvorganges wird wohl am besten klar durch Vergleich mit dem bekannten Beispiel des Resonanzpendels: Bei loser Koppelung erfolgt ein langsamer, in seiner Geschwindigkeit von dem Koppelungsfaktor α abhängiger Übergang der Schwingung von dem einen Pendel (= Valenz) zum anderen, wobei dieser Übergang entweder im Gleichtakt (s-) oder im Gegentakt (a-Schwingung) geschieht. *Es hat also seine Berechtigung, die Schwingung — wenigstens zeitweise — in*

eine der beiden Valenzen zu lokalisieren (Koordinaten q_1 oder q_2). Bei stärker werdender Koppelung geht der Schwingungsaustausch immer schneller vonstatten, bis schließlich im Grenzfall beide Valenzen als einheitliches Ganzes gleichmäßig symmetrisch oder antisymmetrisch schwingen (Koordinaten q_s oder q_a).

An dieser Stelle muß nun auch noch das Intensitätsproblem der Banden kurz berührt werden. Es läßt sich nämlich durch Rechnungen, die hier zu weit führen würden, zeigen, daß bei kleinem α die Konzentration der *gesamten* Schwingungsenergie in jeweils eine Valenz (d. h. $l = \pm v$) die größte Wahrscheinlichkeit hat, während „Kombinations-Schwingungen", die sich zu jeder Zeit auf beide Valenzen verteilen (d. h. $l \neq v$, z. B. bei $v = 4$: $v_1 = 3$, $v_2 = 1$ oder $v_1 = v_2 = 2$) nur eine mit α und l stark abnehmende Intensität besitzen können. Wir erwarten daher bei allen Dihydriden (und auch Polyhydriden, s. u.), die sich sämtlich durch eine schwache Koppelung auszeichnen, bei den Oberschwingungen eine intensive „Hauptbande" $v_{l=v}$ mit schnell abnehmender Aufspaltung der „l-Verdoppelung" und einer geringen Rotverschiebung gegenüber der entsprechenden Bande des Monhydrids, begleitet auf der *kurzwelligen* Seite von schwachen Nebenbanden im Abstande $\Delta\nu \sim \frac{1}{2} r_0 x (v^2 - l^2)$. Diese Erwartung deckt sich nun vollständig mit dem experimentellen Befund. Allerdings sind die schwachen Nebenbanden bisher nur bei einigen wenigen, besonders gut untersuchten Gasen beobachtet worden (H_2O, C_2H_2, CH_4, C_2H_4, s. Tabelle 4), es besteht aber kaum ein Zweifel, daß sie bei Verwendung genügender Schichtdicken auch bei den anderen Kohlenwasserstoffen gefunden werden, denn einige unserer Befunde sprechen dafür, daß bei der Kondensation des Gases noch eine Verschiebung des Intensitäts-

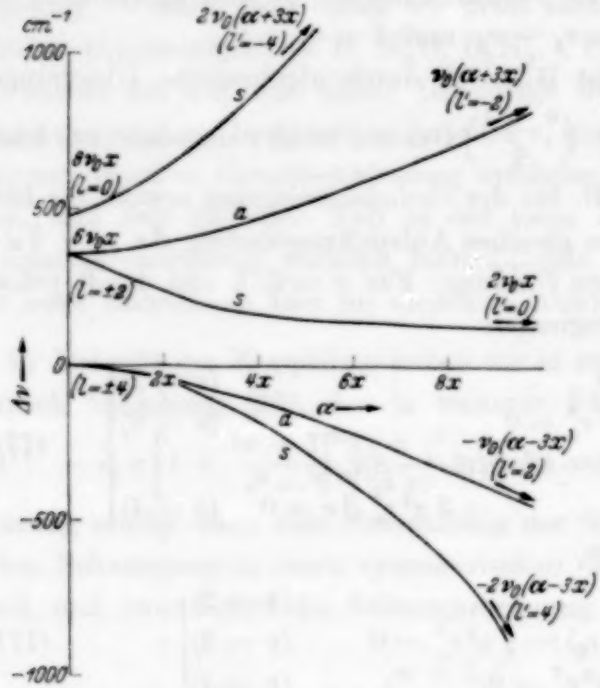


Fig. 1. Koppelungsstörung zweier anharmonischer Schwingungen gleicher Frequenz (3. Oberschwingung $r = 4$).

verhältnisses zugunsten der Hauptbande ν_v eintritt. Eine weitere Bestätigung erfahren die Formeln durch die Untersuchung von Kohlenwasserstoffen, die schweren Wasserstoff enthalten, denn bei derartigen Isotopenverbindungen sind wir sicher, daß die Bindungskräfte nicht geändert werden[1]), konstitutionelle Einflüsse also wegfallen. Zu erwähnen wäre hier besonders der Vergleich von C_2H_2 mit HC_2D, wo die beobachteten Frequenzverschiebungen[2]) innerhalb der Gültigkeitsgrenzen unserer Rechnungen mit den berechneten Werten übereinstimmen (s. Tabelle 3).

Das wichtigste Ergebnis unserer bisherigen Überlegungen, nämlich die Tatsache, daß *beim Vorliegen einer stärkeren Anharmonizität die Beschreibung zweckmäßiger durch die ursprünglichen Koordinaten q_1 und q_2 bzw. ihre Eigenwerte v_1 und v_2 zu erfolgen hat, daß also eine — wenn auch nur zeitweise — Lokalisation der Schwingungen in den einzelnen Bindungen besteht, können wir jetzt sofort auch auf mehrere gleichartige Valenzen erweitern.* Allerdings wollen wir hier nur die erste Näherung sehr geringer Koppelung berücksichtigen, da sonst die Rechnungen zu umfangreich würden, die Aufspaltungen zudem noch von den jeweilig vorliegenden Symmetrieverhältnissen abhängen. Unter dieser Voraussetzung ($\alpha \sim 0$) werden wir auch bei einer beliebigen Anzahl *n gleichartiger* Valenzen eine Hauptbande finden, deren Lage bei verschwindender Koppelung mit der der *einfachen* Valenzschwingung übereinstimmt, die jedoch *n*-fach entartet ist, bei Symmetrie- bzw. Resonanzstörungen also erst in höherer Ordnung in die *n* Unterbanden aufspaltet. Auf der kurzwelligen Seite dieser Hauptbande befindet sich dann die erste, schwache Nebenbande in einem Abstand von $2(v-1)\nu_0 x$ und mit einer $n(n-1)$-fachen Schwingungsentartung ($v > 2$), hieran schließen sich dann noch weitere, schnell in ihrer Intensität abklingende Nebenbanden an bis zu einem *Maximal*abstand von $v(r-1)\nu_0 x$. Diese letzte Bande ist dann $\binom{n}{v}$-fach entartet, während die Gesamtsumme aller Teilbanden stets $\binom{n+v-1}{v}$ beträgt, näheres s. Tabelle 5. Da die Hydride $\nu_0 x$ Werte von $\sim 50-60\ \mathrm{cm^{-1}}$ haben, so handelt es sich bei den Nebenbanden also um beträchtliche Frequenzverschiebungen; wir haben aber bereits gesehen, daß man es bei den Kohlenwasserstoffen fast ausschließlich mit der Hauptbande zu tun hat, da wir die erste Nebenbande erst bei wenigen Verbindungen (s. Tabelle 4), die zweite eventuell überlagert durch

[1]) Wenigstens nicht wesentlich. — [2]) Nach Messungen von G. Herzberg, F. Patat, J. W. T. Spinks, ZS. f. Phys. **92**, 87, 1934. Die nur ungefähr ermittelte Lage der schwachen Bande 12750 (λ 7840) scheint um etwa $25\ \mathrm{cm^{-1}}$ zu groß gemessen zu sein.

Tabelle 3. Mitschwingungsbeiträge einiger CH-Oberschwingungen.

H–CX	ν_{0v}	$\Delta\nu_{0v}$	ν_{0v} korr.	H_2–CX	ν_{0v}	$\Delta\nu_{0v}$	ν_{0v} korr.	$\overline{\nu_{0v}}$
$HCCl_3$	11 314	+ 6,7	11 307	H_2CCl_2	11 309	— 6	11 315	11 315
$HCBr_3$	11 309	+ 5,5	303	H_2CBr_2	11 334	— 6	340	
$HCCl_2$–CCl_3	11 202	+ 7,7	194	H_2CCl–CCl_3	—	— 5	—	11 200
$HCCl_2$–CCl_2H	11 206	+ 7,7	198	H_2CCl–$CClH_2$	11 214	— 5	219	
$HCBr_2$–CBr_2H	11 175	+ 6,9	168	H_2CBr–$CBrH_2$	11 223	— 6	229	
$HCCl$=CCl_2	11 618	+ 24,0	594	H_2C=CCl_2	—	— ~ 6	—	11 585
$HCCl$=$CClH$	11 597	+ 23,7	573	H_2C=CH_2	11 465	— ~ 6	471	
HC=CD	9 706	+ 134	9 572	HC≡CH	9 640	+ 58	9 582	9 580
	~ 12 750	+ 178	12 572		12 675	+ 138	12 537	12 540
HC≡CC_2H_3	12 726	+ 170	12 556	HC≡C_2=CH	12 706	+ 170	12 536	
HC≡N	9 627	+ 126	9 501	—	—	—	—	9 500
	12 636	+ 168	12 468		—	—	—	12 470

Tabelle 4. „Haupt"- und „Nebenbanden" einiger Kohlenwasserstoffe.

ν_l	H_2O	C_2H_2	C_2H_4	CH_4	C_2H_4O
3_3	10 613	9 640	—	8 600	—
	419	195		200	
3_1	11 032	9 835	—	8 800	—
4_4	13 831	12 675	11 470	1_1 1 270	11 320
	488	355	330	350	410
4_2	14 319	13 030	11 800	1_1 1 620	11 730
				1_1 1 885 265	
5_5	16 899	15 600	—	13 790	—
	596				
5_3	17 495	—	—	—	—

Tabelle 5. Schwingungsentartung der Teilbanden bei den Oberschwingungen $v = 2$, 3 und 4 von n CH-Valenzen.

v	$\Delta\nu_{0\,v}$	1	2	3	4	5	6	n
2	0	1	2	3	4	5	6	n
	$+2\nu_0 x$	—	1	3	6	10	15	$\binom{n}{2}$
3	0	1	2	3	4	5	6	n
	$+4\nu_0 x$	—	2	6	12	20	30	$2\binom{n}{2}$
	$+6\nu_0 x$	—	—	1	4	10	20	$\binom{n}{3}$
4	0	1	2	3	4	5	6	n
	$+6\nu_0 x$	—	2	6	12	20	30	$2\binom{n}{2}$
	$+8\nu_0 x$	—	1	3	6	10	15	$\binom{n}{2}$
	$+10\nu_0 x$	—	—	3	12	30	60	$3\binom{n}{3}$
	$+12\nu_0 x$	—	—	—	1	5	15	$\binom{n}{4}$

die dritte überhaupt nur beim Methan kennen, wo besonders lange Schichtdicken zur Anwendung kamen. Wir können nun weiter feststellen, daß auch bei den Polyhydriden die Resonanzaufspaltung der Hauptbande von der Größenordnung $(\varkappa/4\,x)^v$ ist, das ganze Spektrum einer höheren Oberschwingung sich somit praktisch auf eine einzige Bande überwiegender Intensität vereinfacht, deren n-fache Schwingungsentartung lediglich durch eine n-fache Absorptionsstärke zum Ausdruck kommt. Es ist erfreulich, daß unsere an anderer Stelle[1]) mitgeteilten Intensitätsmessungen auch in diesem wesentlichen Punkte die Richtigkeit unserer Überlegungen bestätigen. Das ganze Problem der CH-Oberschwingungen spitzt sich also schließlich auf die beiden Fragen zu, wieviel *verschiedene* Gruppen von unter sich gleichwertigen CH-Bindungen sich in einem Molekül befinden und wie stark diese einzelnen Gruppen konstitutionell durch Nachbargruppen beeinflußt werden. Wir werden somit nie mehr Teilbanden zu erwarten haben als CH-Gruppen vorhanden sind. *Daß aber eine derartige spektroskopische Konstitutionserforschung selbst noch bei ganz geringfügigen Unterschieden der einzelnen* CH-*Gruppen tatsächlich betrieben werden kann und daß sie sogar wegen der hierfür erforderlichen Anharmonizität der Bindungen an den Oberschwingungen betrieben werden muß*, dürfte unsere Untersuchungsreihe, die selbstverständlich noch in keiner Weise als abgeschlossen gelten darf, bereits durch das Experiment bewiesen haben.

[1]) B. Timm u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **98**, 363, 1936.

Bei der nun folgenden kurzen Diskussion der bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse sehen wir von all solchen Aufspaltungs-*andeutungen* der Hauptbande ab, die sich durch ganz schwache Nebenmaxima oder durch „Buckel" in der Registrierkurve bemerkbar machen und die — soweit sie überhaupt reell sind — auf andere Ursachen zurückgeführt werden können[1]). Dann finden wir aber tatsächlich in all den Fällen, wo nur *eine* Gruppe unter sich gleichwertiger CH-Valenzen vorhanden ist, stets auch nur *eine einfache Absorptionskurve*, so z. B. bei den Kohlenwasserstoffen Acetylen, Diacetylen, Methan, Äthylen, Äthan, Benzol, Äthylenoxyd, Dioxan mit je zwei, vier, sechs und acht gleichen CH-Bindungen. Hierzu gehören auch noch die Halogenderivate des Methans, ferner das symmetrische Di- und Tetrachlor- bzw. Bromäthan und Dichloräthylen. Zu den Verbindungen mit zwei verschiedenen CH-Gruppen gehören alle normalen, gesättigten Kohlenwasserstoffe (Propan, n-Butan, n-Pentan, n-Hexan), doch machen sich in den recht breiten Absorptionskurven individuelle Unterschiede der CH_3- und CH_2-Gruppe noch nicht bemerkbar, so daß erst die Untersuchung ihrer Isomeren (d. h. der verzweigten Kohlenwasserstoffe) hier einige Aufklärung bringen wird. Auf den starken Einfluß, den der Sättigungsgrad bei der CH-Bindung ausübt, ist bereits wiederholt hingewiesen worden. Man findet daher bei der dritten Oberschwingung vollständig voneinander getrennte Absorptionsgebiete bei λ 9100 (—CH), λ 8700 (=CH) und λ 7850 (≡CH) und Beispiele von Verbindungen mit verschiedenen Sättigungsgraden und den ihnen entsprechenden Absorptionsbanden enthalten die beiden vorhergehenden Arbeiten zur Genüge. Aber selbst geringere Einflüsse lassen sich noch eindeutig durch Bandenaufspaltungen nachweisen. So liefern z. B. beim Trichloräthan die beiden konstitutionell verschiedenen Gruppen HCl_2C— und H_2ClC— eine deutliche Aufspaltung der Bande bei λ 8900, während diese beim Isomer Methylchloroform (H_3C—CCl_3) nicht erwartet wird. Äthylchlorid und -bromid sind Beispiele für drei verschiedene CH-Konfigurationen und tatsächlich findet man — charakteristisch besonders beim gasförmigen Chloräthyl — *drei* Teilbanden, die ihren Ursprung wiederum

[1]) Die *s*- und *a*-Banden der Aufspaltung haben verschiedene Rotationsfeinstruktur, die sich auch dann, wenn die „Nullinien" fast zusammenfallen, durch Ausbuchtungen der Registrierkurve bemerkbar machen kann. Bei ganz schwachen Nebenmaxima kommen auch noch Übergänge von angeregten Zuständen in Betracht, die infolge der Wechselwirkung gegen die Bande des Grundzustandes etwas verschoben sein können. Wir dürfen hier aber nur Teilbanden von vergleichbarer Absorptionsstärke berücksichtigen, da die Übergangsmomente der einzelnen HC-Gruppen bei derartig geringen konstitutionellen Unterschieden gleiche Größenordnung haben.

nur in den konstitutionellen Unterschieden haben können und von denen wir daher — cum grano salis — die langwelligste Bande der H_2ClC—-Gruppe, die mittlere der H_2C-Methylgruppe und die langwelligste der HC-Methylgruppe zuschreiben möchten. Ebenso scheint bei den drei Wasserstoffen der Vinylgruppe $H_2C{=}CH$ die Resonanz stärker gestört zu sein, denn sowohl beim Propylen (H_3C_2—CH_3) als auch beim Butadien (Divinyl H_3C_2—C_2H_3) erscheinen drei getrennte Banden, von denen wir die kurzwelligste, die beim Äthylen und i-Butylen fehlt, der dort nicht vorkommenden Gruppe $HC{=}$, die beiden anderen der $H_2C{=}$-Gruppe zuordnen. Allerdings bleibt ungeklärt, weswegen die beiden letzteren Banden beim Vinylchlorid und beim Vinylacetylen nicht beobachtet wurden. Auch hier dürften konstitutionelle Einflüsse eine Rolle spielen. Zu erwähnen wäre zum Schluß als interessantes Beispiel noch das Cyclohexan[1]), welches in der „Sesselform" bei einer dreizähligen Symmetrie nur zwei Gruppen von je sechs CH-Bindungen besitzt, in der „Wannenform" jedoch deren vier (von je $4 + 4 + 2 + 2$ CH-Bindungen). Eine spektroskopische Unterscheidungsmöglichkeit zwischen beiden Modifikationen besteht also, doch kann ein abschließendes Urteil hier, wie auch in anderen, ähnlich gelagerten Fällen, vorläufig noch nicht gegeben werden. Überhaupt sind diese wenigen, den vorangegangenen Arbeiten entnommenen Beispiele nicht angeführt worden, um die angeschnittenen Fragen der Bandenzuordnung bereits endgültig zu lösen, denn manches Ergebnis bedarf noch der Bestätigung; sie sollen vielmehr Wegweiser für weitere Untersuchungen sein. Aufgabe war es ja zu zeigen, daß *tatsächlich eine neue Methodik spektroskopischer Konstitutionsbestimmung gefunden worden ist*, die zunächst wegen der vielen hier mitspielenden Faktoren ziemlich unübersichtlich erschien, die aber wegen der großen Differenzierbarkeit der CH-Oberschwingungen in mancher Beziehung mehr leistet als die Raman-Spektroskopie und die daher in der Lage ist, letztere in strittigen Punkten zu ergänzen.

Heidelberg, Physikal.-chem. Inst. der Universität, Dezember 1935.

[1]) Siehe R. Mecke u. O. Vierling, ZS. f. Phys. **96**, 559, 1935.

Über den Isotopenverschiebungseffekt im Bandenspektrum des Quecksilberdeutrids.

Von S. Mrozowski in Warschau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Januar 1936.)

Es wurde die komplexe Struktur der Bandenlinien im HgD-Spektrum untersucht. In völliger Analogie mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen des Verfassers über die Struktur des HgH-Bandenspektrums hat sich ergeben, daß jede Bandenlinie im $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Bandensystem vierfach ist und daß die vier Komponenten den vier geradzahligen Quecksilberisotopen zugeschrieben werden müssen. Die Größe der Aufspaltungen gehorcht nicht den üblichen Isotopenformeln; nach Abziehen des Rotations- und Schwingungseffektes bleibt eine Isotopenverschiebung übrig, deren Größe von der Schwingungsquantenzahl des $^2\Pi$-Zustandes unabhängig ist und für verschiedene Bandenlinien, die den Übergängen nach den Schwingungsniveaus 0, 1, 2 und 3 des unteren $^2\Sigma$-Zustandes entsprechen, eine monoton anwachsende Zahlenreihe darstellt. Die Ergebnisse der Untersuchungen über den Isotopenverschiebungseffekt im HgH- und im HgD-Spektrum werden zusammengestellt und es wird eine Deutung dieser Erscheinung vorgeschlagen, die eine Modifikation der ursprünglichen Bohrschen Deutung darstellt. Gleichzeitig werden auch die Fragen über die Beobachtungsmöglichkeit der Isotopenverschiebungseffekte und Hyperfeinstrukturaufspaltungen in Bandenspektren im allgemeinen diskutiert.

Vor kurzem hat der Verfasser[1]) über weitere Untersuchungen der komplexen Struktur der Bandenlinien des HgH-Spektrums berichtet, die zur Feststellung einer neuen bandenspektroskopischen Erscheinung, des sogenannten Isotopenverschiebungseffektes geführt haben. Nach der Bohrschen Deutung soll der gefundene Effekt dem im Atomspektrum bekannten Isotopenverschiebungseffekt analog sein, mit der Komplikation, daß von der Schwingungsquantenzahl abhängige Aufspaltungen beobachtet werden, weil die Dichte der Ladung der s-Elektronen am Ort des Hg-Kernes von der mittleren Lage des die Wellenfunktionen störenden Protons abhängig ist. Eine ähnliche Abweichung der Aufspaltungen von denen, die sich aus den üblichen Isotopenformeln ergeben, wurde im Fall der HgD-Bandenlinien von Hulthén und Rydberg[2]) beobachtet. Sie konnten aber mittels ihres großen Gitters Aufspaltungen, die kleiner als 0,1 cm^{-1} sind, nicht messen; für eine genaue Bestimmung der Größe des Isotopenverschiebungseffektes sind aber Beobachtungen der Linienaufspaltungen in unmittelbarer Nähe der Nullinien der Banden nötig, weil, wie sich im Fall des HgH-Spektrums herausgestellt hat, die Aufspaltungen in jeder Bande

[1]) S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **95**, 524, 1935. — [2]) Nach einer freundlichen Mitteilung von Prof. E. Hulthén.

nicht genau so wie nach den Rotationsisotopieformeln zu erwarten wäre, wachsen, so daß längere Extrapolationen etwas zu große Werte für die Isotopenverschiebungen ergeben können. Die genaue Bestimmung der Größe des Effektes im Hg D-Spektrum ist vom Standpunkt der Bohrschen Deutung von größtem Interesse, weil hier eine Möglichkeit eröffnet wird, die Abhängigkeit der Störung der Wellenfunktionen von der Masse des störenden Kernes (bei gleicher Ladung) zu untersuchen. Die Aufspaltungen der Komponenten sind aber gerade in den für die Untersuchungen wichtigsten Banden [hauptsächlich in den beiden Bandenzügen (0, 0), (0, 1), (0, 2) ...] recht klein, so daß der Verfasser es für wünschenswert hielt, die Struktur der Hg D-Banden mittels hochauflösender Interferenzapparate zu erforschen.

Das in den vorliegenden Untersuchungen benutzte Deuterium wurde auf elektrolytischem Wege aus von der Firma Norsk Hydro Elektrisk Kvaelstof-Aktiefelfkab bezogenen 99,2prozentigem schweren Wasser hergestellt. Die Apparatur zur Elektrolyse wurde nach den Vorschriften von Norling[1]) gebaut; es sei nur bemerkt, daß während des Pumpens das schwere Wasser im Seitenbehälter ausgefroren wurde, was auch nach der Überführung des Wassers in das Elektrolysiergefäß wiederholt wurde. Ohne Ausfrieren verdampft das Wasser sehr schnell und verhindert eine gründliche Entleerung der Apparatur. Das Deuterium wurde nachher mittels Phosphorpentoxyds getrocknet.

Als Lichtquelle wurde die vom Verfasser früher benutzte Quecksilberbogenlampe (l. c.) angewandt. Das Deuterium wurde in kleinen Portionen eingelassen und es wurde bei konstantem Kreislauf des Gases in der Apparatur gearbeitet. Die früher im Fall des Wasserstoffs benutzte Durchströmungsmethode konnte hier wegen der kleinen Mengen des zur Verfügung stehenden Deuteriums nicht angewandt werden. Das Kreislaufverfahren hatte den Nachteil, daß nach relativ kurzer Zeit Banden verschiedener Verunreinigungen im Spektrum erschienen. Hauptsächlich traten die Hg H-Banden sehr schnell hervor; der Wasserstoff diffundierte vom flüssigen Quecksilber heraus, wo er während der früheren Versuche gelöst wurde. Da aber die Hg H-Banden viel stärker emittiert werden als die Hg D-Banden, so haben schon kleine Mengen Wasserstoffs eine stark störende Wirkung. Deshalb wurde der Quecksilberbehälter mit frischem im Vakuum destillierten Quecksilber gefüllt, da aber dies nicht alle Quellen der Verunreinigungen beseitigte, so mußte das Deuterium im Bogenraum alle 15 bis 30 Minuten erneuert werden. Stark störend erwies sich auch der folgende

[1]) F. Norling, Phys. ZS. **36**, 711, 1935.

Umstand: das elektrolytisch hergestellte Deuterium enthält etwas Sauerstoff, der sich im Bogenraum mit dem Deuterium zu Wasser verbindet, kleine Spuren Wasserdampf haben aber eine zweifach ungünstige Wirkung, es wird nämlich das HgD-Bandenspektrum stark auf Kosten der OD-Banden geschwächt und der Bogen brennt sehr unruhig, so daß er sehr leicht bei niedrigeren Stromstärken erlischt. Das in den Kreislauf eingeschaltete Phosphorpentoxyd trocknete das Deuterium erst nach einer kurzen Zeit vollständig, so daß man beim Einlassen des Deuteriums aufpassen mußte, um den Bogen nicht zu löschen. Aus diesem Grunde mußte die Bogenstromstärke etwas größer als im Fall der Untersuchung des HgH-Spektrums gehalten werden — sie betrug ungefähr 5 Amp.

Die Grobzerlegung des Spektrums geschah so wie früher mittels eines mit besonders lichtstarker Optik ausgerüsteten Quarzspektrographen von Hilger (Large Interchangeable Spectrograph, 1,5 m Fokallänge). Als hochauflösende Apparate wurden zwei Lummer-Gehreksche Platten von 3,92 und 6,888 mm Dicke (13 und 20 cm Länge) und mit Al-Schicht bedeckte Fabry-Perot-Etalons von 7,2, 11,2, 16,0, 23,0 und 30,2 mm Plattenabstand benutzt. Die Fabry-Perot-Etalons wurden mittels monochromatischen Lichtes der abwechslungsweise grünen und gelben Hg-Linien auf Plattenparallelität justiert. Die Aufnahmen dauerten im Fall der Lummer-Platten 45 bis 75 Minuten (Wellington X Press und Ilford Golden Iso Zenith-Platten), im Fall der Fabry-Perot-Etalons $^1/_2$ bis 60 Minuten, da Platten von sehr verschiedener Empfindlichkeit benutzt wurden (X Press, S. E. von Lumiére und Diapositiv von Gevaert).

Die Untersuchungen sind im Fall des HgD-Spektrums relativ zum HgH-Spektrum erstens durch den viel größeren Linienreichtum der HgD-Banden und zweitens durch das Auftreten eines kontinuierlichen Hintergrundes, der alle Schwärzungskontraste auf den Platten verkleinert, erschwert. Ob man es mit einem wahren kontinuierlichen Hintergrund oder mit einer Häufung vieler sehr schwacher Linien zu tun hat, ist nicht zu entscheiden — er erstreckt sich aber über das ganze untersuchte Spektralbereich. An den Stellen, wo größere Linienhäufungen auftreten, hat sich das Fabry-Perot-Etalon als vorteilhafter erwiesen, weil die Interferenzstreifen dichter als im Fall der Lummer-Platte liegen und die Spaltbreite kleiner gewählt werden konnte. Da das Fabry-Perot Etalon nur im langwelligen Gebiet anwendbar ist, so sind die Angaben, die die weiter im Ultraviolett liegenden Gebiete betreffen und wo starke Linienhäufungen hervortreten, viel spärlicher (siehe Fig. 3). Die Aufnahmen mit dem dicksten Fabry-Perot-Etalon haben gezeigt, daß Aufspaltungen unterhalb 0,05 cm^{-1}

nicht beobachtet werden können, wahrscheinlich wegen der eigenen Breite der HgD-Bandenlinien (angenähert dieselbe Breite wurde im Fall der HgH-Linien gefunden); die Breite der Bandenlinien der leichteren Moleküle ist unter denselben Bedingungen viel größer — so wurde z. B. in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen des Verfassers[1]) festgestellt, daß die totale Breite der Interferenzstreifen der OH- und OD-Bandenlinien bei etwa 3200 Å etwa 0,12 cm^{-1} beträgt.

Im ganzen wurden mehrere Banden des $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Systems und eine Bande des $^2\Sigma^1 \rightarrow {}^2\Sigma$-Systems analysiert. Alle Linien im $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-System haben vier äquidistante Komponenten, die wir in Analogie mit den Ergebnissen im Fall des HgH-Spektrums den vier geradzahligen Quecksilberisotopen zuschreiben müssen. Die einzige Bande mit der Kante bei 31810 cm^{-1}, die nach langen Wellenlängen abschattiert ist, entspricht der HgH-Bande bei 32670 cm^{-1} des $^2\Sigma^1 \rightarrow {}^2\Sigma$-Systems — ob ihre Bandenlinien, wie es im Fall des HgH-Spektrums zutrifft, fünffach sind, läßt sich nicht entscheiden, weil die Aufnahmen in dieser Gegend wegen des Hintergrundes speziell flau sind. Man kann aber mit Sicherheit behaupten, daß die Intensitätsverteilung in jeder Komponentengruppe von derjenigen im $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-System verschieden ist; auf schwachem Hintergrund treten zwei starke Komponenten hervor, was auf eine Ähnlichkeit mit der Struktur der $^2\Sigma^1 \rightarrow {}^2\Sigma$-HgH-Bandenlinien hinweist.

Es wurden die Abstände der zwei stärksten mittleren Komponenten in verschiedenen Bandenlinien sorgfältig mittels eines Komparators ausgemessen, wobei die Messungen an einer Linie vielfach wiederholt und die Ergebnisse gemittelt wurden. Daraus wurden die Komponentenabstände in Wellenzahlen berechnet und in den Diagrammen Fig. 2 und 3 als Kreise eingetragen. Da die Aufspaltungen in jeder Bande sehr schnell wachsen, was z. B. aus der Fig. 1 ersichtlich ist, wo eine Vergrößerung der Aufnahme der (0, 1)-Bande des $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$-Teilsystems die mittels des Fabry-Perot-Etalons von 16 mm Plattenabstand erhalten wurde, dargestellt ist (Spektralgebiet von etwa 24200 bis 24550 cm^{-1}), mußten die Komponentenabstände innerhalb jeder Bande verschiedenen Aufnahmen, die mit verschiedenen Interferenzapparaten gemacht wurden, entnommen werden. In Gebieten aber, wo die Aufspaltungen mittels verschiedener Apparate gemessen werden konnten, stimmen die Mittelwerte sehr gut überein (außer dem Fall des 7,2 mm-Etalons, in dem ein kleiner Schrumpfeffekt beobachtet

[1]) S. Mrozowski, Acta Phys. Pol. **2**, 235, 1933, wo zwölfstündige Aufnahmen gemacht werden mußten, um dasselbe zu erzielen, was in der vorliegenden Arbeit während 15 bis 30 Minuten erhalten wurde.

wurde), und da die allgemeine Zahl der Messungen größer als im Fall des HgH-Spektrums ist, kann man mit Sicherheit behaupten, daß, obwohl die Aufnahmen weniger scharf sind, die Ergebnisse der Messungen keineswegs weniger genau als im Fall des HgH-Spektrums sind.

Wie aus den Diagrammen ersichtlich ist, wachsen die Aufspaltungen in jeder Bande linear nach kurzen Wellenlängen hin; der Zuwachs erfolgt zweimal schneller als im Fall des HgH-Spektrums, was in völliger Übereinstimmung mit der üblichen Isotopenformel für den Rotationseffekt $\Delta\nu = 2(\varrho - 1) \cdot \nu_{rot}$ ist, wenn man ϱ für die Quecksilberisotope 200 und 202 berechnet ($\varrho - 1 = 0{,}000049$). Die in Fig. 2 und 3 gezeichneten Geraden sind mit der entsprechenden Neigung eingetragen. Es ist in diesen Figuren leicht dieselbe Anomalie zu bemerken, auf die schon im Fall des HgH-Spektrums hingewiesen wurde, nämlich, daß bei hohen Rotationsquantenzahlen die Aufspaltungen etwas größer als die theoretischen werden. Über diese Anomalie werden wir noch weiter unten sprechen. Es sei noch bemerkt, daß außer der in Fig. 2 und 3 eingetragenen Aufspaltungen auch andere beobachtet wurden, die sich in die HgD-Banden nicht einfügen lassen; alle diese Aufspaltungswerte konnten aber als zu den HgH-Linien zugehörend gedeutet werden.

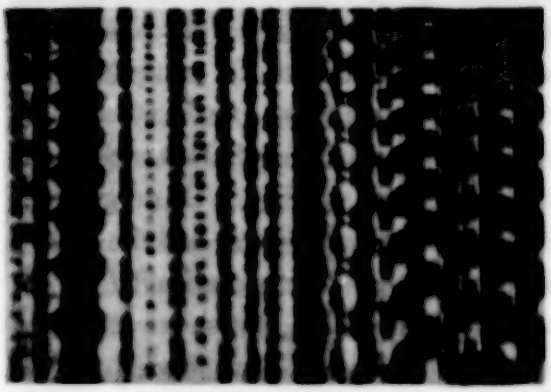


Fig. 1. $\lambda \rightarrow$

Um die Isotopenverschiebungen aus den experimentellen Daten zu berechnen, müssen die Nullinien der Banden und die Schwingungsisotopieeffekte bekannt sein. Leider wurden aber meines Wissens die Ergebnisse der Analyse der HgD-Banden von Hulthén und Rydberg noch nicht veröffentlicht und ich konnte nur von den spärlichen Daten, die in der Dissertation Rydbergs[1]) enthalten sind, Gebrauch machen. Da aber von Rydberg nur die Nullinien des (0, 0) ... (0, 6)-Bandenzuges im $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$-Teilsystem angegeben wurden, so habe ich angenäherte Nullinien für andere Banden und ihre Bezeichnungen bestimmt. Aus demselben Grunde sind mir die Bezeichnungen der untersuchten Linien nicht bekannt

[1]) R. Rydberg, Über Neubildung und Zerfall zweiatomiger Moleküle vom spektroskopischen Standpunkte aus. Inaugural-Dissertation, Stockholm, 1934, S. 75.

— die Lagen dieser Linien wurden mittels Aufnahmen mit einem Vergleichsspektrum des Eisenbogens ausgemessen und in den Fig. 2 und 3 berück-

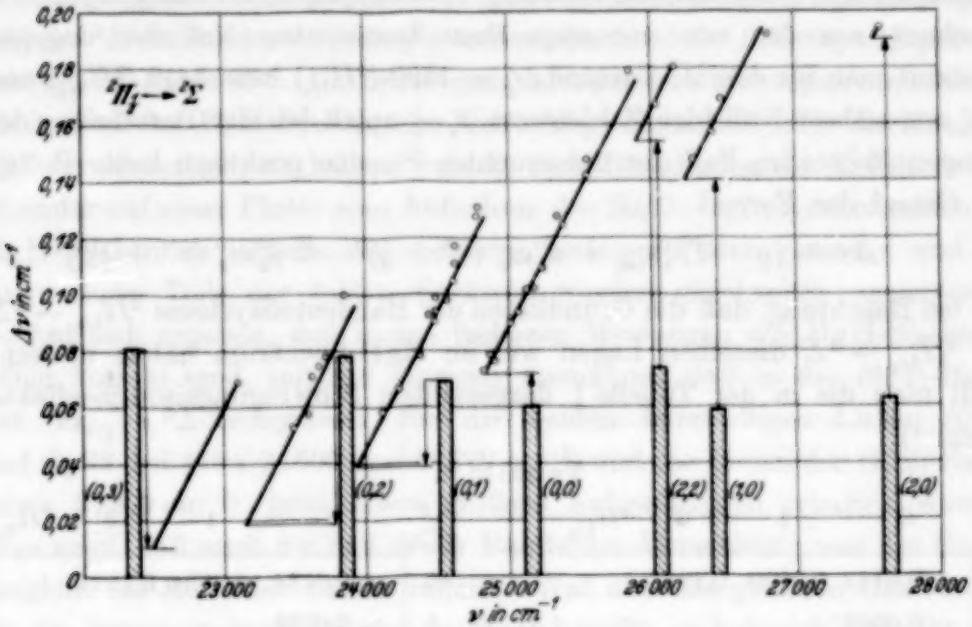


Fig. 2.

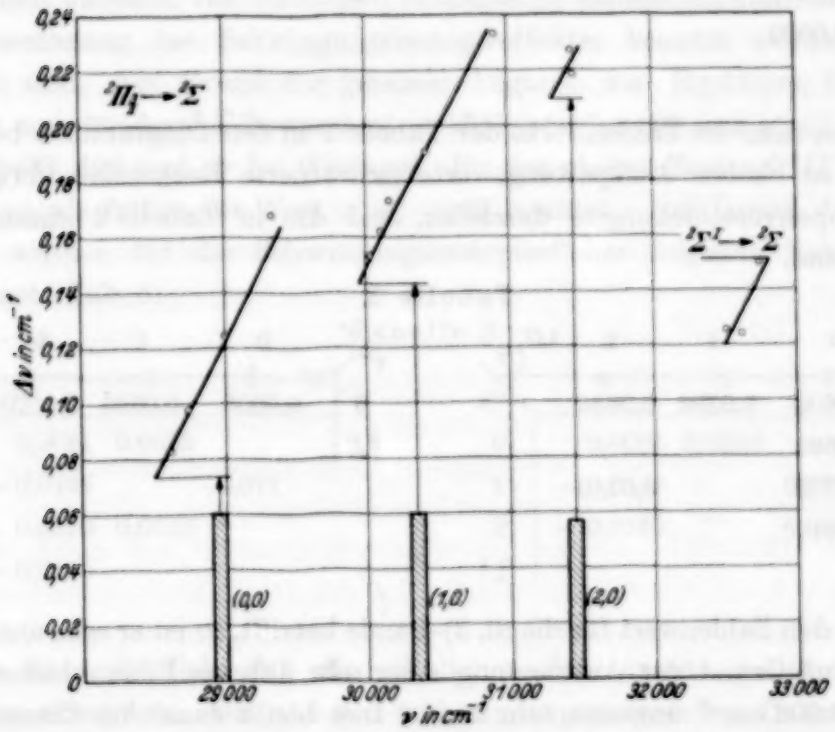


Fig. 3.

sichtigt. Durch die Schnittpunkte der Nullinien und der Geraden $\Delta\nu = 2(\varrho - 1) \cdot \nu_{\text{rot}}$ wurden horizontal ausgezogene Linien in Fig. 2

und 3 eingezeichnet. Um den Schwingungsisotopieeffekt zu finden, habe ich aus den Rydbergschen Daten für den unteren $^2\Sigma$-Zustand (Schwingungsniveaus 0, 1, 2 und 3) die Werte $\omega_e'' = 952$, $x_e''\omega_e'' \doteqdot 20$ und $y_e''\omega_e'' \doteqdot -6$ berechnet, aus den von mir angenähert bestimmten Nullinien dagegen bekommt man für den $^2\Pi$-Zustand $\omega_e' = 1390$ ($^2\Pi_{1/2}$) bzw. 1410 ($^2\Pi_{3/2}$) und $x_e'\omega_e'$ angenähert Null (der Zahlenwert $x_e'\omega_e'$ spielt bei der Berechnung des Isotopeneffektes im Fall der untersuchten Banden praktisch keine Rolle). Auf Grund der Formel

$$\Delta\nu = (\varrho - 1)\,[\nu_{oso} + x_e''\omega_e''\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2 - 2\,y_e''\omega_e''\,(v'' + \tfrac{1}{2})^3]$$

und bei Beachtung, daß die Grundlinien der Bandenteilsysteme $^2\Pi_{1/2} \to {}^2\Sigma$ und $^2\Pi_{3/2} \to {}^2\Sigma$ dieselben Lagen wie im HgH-Spektrum haben müssen, erhält man die in der Tabelle 1 dargestellten Schwingungsisotopieeffekte (in cm^{-1}):

Tabelle 1.

v' / v''	0	1	2	$^2\Pi_{1/2}$
0	0,0114	0,0809	0,1274	
1	− 0,0302			
2	− 0,0584		0,0796	
3	− 0,0690			
$^2\Sigma$				

v' / v''	0	1	2	$^2\Pi_{3/2}$
0	0,0124	0,0834	0,1524	
1	− 0,0288			
$^2\Sigma$				

Wenn man die Zahlenwerte der Tabelle 1 in den Diagrammen berücksichtigt, so bleiben Aufspaltungswerte (schraffierte Rechtecke) übrig, die die Isotopenverschiebungen darstellen und die in Tabelle 2 zusammengestellt sind.

Tabelle 2.

v' / v''	0	1	2	$^2\Pi_{1/2}$
0	0,0605	0,0590	0,0630	
1	0,0695			
2	0,0775		0,0740	
3	0,081			
$^2\Sigma$				

v' / v''	0	1	2	$^2\Pi_{3/2}$
0	0,0605	0,0595	0,0570	
$^2\Sigma$				

Was den Zahlenwert für die (0, 3)-Bande betrifft, so ist er sehr unsicher, weil er auf Grund der Ausmessung einer sehr diffusen Linie erhalten und bis auf 0,008 cm^{-1} ungenau sein kann. Dies bleibt damit im Zusammenhang, daß, wie schon im Fall des HgH-Spektrums vom Verfasser hervorgehoben wurde, die Linien in den langwelligsten Banden im allgemeinen weniger scharf sind.

Wie aus der Tabelle 2 ersichtlich ist, sind hier dieselben Regeln, die sich im Fall des HgH-Spektrums als zutreffend erwiesen haben, erfüllt, d. h. *die Isotopenverschiebungen sind angenähert von der Schwingungsquantenzahl des $^2\Pi$-Zustandes unabhängig und wachsen mit der Schwingungsquantenzahl des $^2\Sigma$-Zustandes.* Die erhaltenen Isotopenverschiebungen sind kleiner als im Fall des HgH-Spektrums. Um völlige Sicherheit über die Genauigkeit der Messungen zu haben, wurden nach Beendigung der Arbeit nebeneinander auf einer Platte eine Aufnahme des HgD- und eine Aufnahme des HgH-Spektrums mittels der dickeren Lummer-Platte gemacht und die langwelligen Teile der beiden Spektren wurden gleichzeitig ausgemessen. Es hat sich ergeben, daß meine früheren Messungen am HgH-Spektrum völlig korrekt sind, mit der einzigen Ausnahme, daß in der (0, 1)-Bande des $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$-Teilsystems für die beiden kurzwelligen Linien (Q_2 21 und Q_2 23 bei etwa 24600 und 24770 cm^{-1}) und die Linien der (1, 2)-Bande (etwa 24800 cm^{-1}) jetzt etwas größere Aufspaltungen erhalten wurden. Dies zeigt, daß auch im Fall dieser Bande die Abweichung von der Geradlinigkeit am Ende der Bande auftritt. Was aber die genauen Zahlenwerte für die Isotopenverschiebungen im HgH betrifft, so habe ich bemerkt, daß die in den Tabellen von Jevons[1]) enthaltenen Bandenkonstanten, die bei der Berechnung des Schwingungsisotopieeffektes benutzt wurden, nicht korrekt sind. Auf Grund der genauen Angaben von Rydberg (l. c.) bekommt man für den $^2\Sigma$-Zustand $\omega_e'' = 1357$, $x_e'\omega_e'' = 60$ und $y_e''\omega_e'' \doteq -13$ (statt 1433, 109 und + bei Jevons), für den oberen Zustand $^2\Pi$ dagegen wurde so wie früher der Wert $x_e''\omega_e'' = 40$ benutzt. Auf Grund der neuen Daten wurden für die Schwingungsisotopieeffekte folgende Zahlenwerte berechnet (Tab. 3):

Tabelle 3.

v'' \ v'	0	1	2	$^2\Pi_{1/2}$
0	0,0081	0,0555		
1	− 0,0169		0,071	
2	− 0,0270	0,0210		
3	− 0,0180			
$^2\Sigma$				

v'' \ v'	0	1	2	$^2\Pi_{3/2}$
0	0,0085	0,0559		
1	− 0,0149		0,0746	
2	− 0,0262		0,0648	
$^2\Sigma$				

Es ist ersichtlich, daß die erhaltenen Zahlenwerte wenig von den früheren abweichen. Um aus den früheren experimentellen Daten genaue Isotopenverschiebungseffekte zu berechnen, muß noch eine Korrektur

[1]) W. Jevons, Report on Band-Spectra of Diatomic Molecules, Cambridge 1932, S. 274.

angebracht werden. Es wurde nämlich festgestellt, daß die Isotopenverschiebungen im $^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma$-Teilsystem deshalb etwas größer als im $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$-Teilsystem ausfallen, weil von mir ein kleiner Fehler bei der Berechnung der Dispersion der Lummer-Platten gemacht wurde. Nämlich von 26000 cm^{-1} nach kurzen Wellenlängen hin ist eine etwas zu große Dispersion erhalten worden, die Abweichung ist für die kürzesten Wellenlängen am größten [z. B. beträgt sie etwa $^1/_{30}$ für die (2, 1)-Bande des $^2\Pi_{3/2} - {}^2\Sigma$-Teilsystems]. Nach Berücksichtigung dieser Korrektur erhält man für die Isotopenverschiebungen die in der Tabelle 4 zusammengestellten Zahlenwerte:

Tabelle 4.

v' / v''	0	1	2	$^2\Pi_{1/2}$
0	0,0665	0,0665		
1	0,0770			
2	0,0840	0,0830		
3	0,0915			
$^2\Sigma$				

v' / v''	0	1	2	$^2\Pi_{3/2}$
0	0,0665	0,0680		
1	0,0800		0,0785	
2	0,0860		0,0850	
$^2\Sigma$				

Selbstverständlich wurde die oben besprochene Korrektur bei den Messungen des HgD-Spektrums berücksichtigt.

Da die Isotopenverschiebungen angenähert nur von der Schwingungsquantenzahl des unteren $^2\Sigma$-Zustandes abhängig sind, wurden in Fig. 4 die Isotopenverschiebungen für die HgH- und HgD-Moleküle in Abhängigkeit von der Schwingungsenergie des $^2\Sigma$-Zustandes (für das nullte Schwingungsniveau des $^2\Pi$-Zustandes) graphisch dargestellt. Aus der Figur ist ersichtlich, daß *die Isotopenverschiebung eine lineare Funktion der Schwingungsenergie ist und daß für die beiden Moleküle verschiedene Geraden erhalten werden.*

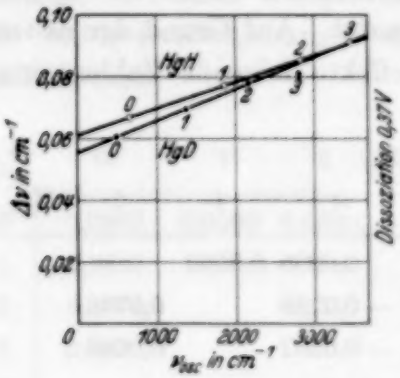


Fig. 4.

Wir gehen jetzt zur Deutung der erhaltenen Resultate über. Nach Bohr soll der bandenspektroskopische Isotopenverschiebungseffekt dem in Atomspektren bekannten Effekt analog sein. Die relative Verschiebung der Energieniveaus zweier isotoper Moleküle (die z. B. Hg-Atome 200 und 202 enthalten) ist der Differenz der Wechselwirkungsenergien der Elektronenhüllen mit den Hg-Kernen gleich. Die Wechselwirkungsenergie ist der Ladungsdichte der Elektronen am Ort des Hg-Kerns proportional, da aber

bei Veränderung des Abstandes zwischen den Molekülpartnern die Ladungswolken deformiert werden, so müssen die Energieniveausverschiebungen Funktionen des Abstandes zwischen den Molekülkernen sein. Aus der Fig. 4 ist ersichtlich, daß die Aufspaltung, die die Differenz der Isotopenverschiebungen für die Niveaus $^2\Pi$ (eventuell konstante Verschiebung) und $^2\Sigma$ (veränderliche Verschiebung) darstellt, mit dem mittleren Abstand der Molekülkerne im $^2\Sigma$-Zustand wächst. Sie muß dann auch bei Vergrößerung der Rotationsenergie wachsen, weil dann der mittlere Abstand der Kerne wächst (im $^2\Sigma$-Zustand; was den $^2\Pi$-Zustand betrifft, kann der Zuwachs wegen starker Bindung relativ nur klein sein). In Übereinstimmung mit dieser Folgerung wurde in beiden Spektren gefunden, daß die Aufspaltungen in jeder Bande etwas schneller als nach der Rotationsisotopieformel folgt, wachsen. Die Übereinstimmung ist auch quantitativ, wenn man die Fehlergrenzen der Messungen berücksichtigt: am Ende der Bande (0, 0) des $^2\Pi_{1/2} \rightarrow {}^2\Sigma$-Teilsystems im HgH-Spektrum wurde eine Abweichung von etwa 0,01 cm^{-1} festgestellt. Es ist bekannt, daß der Rotationszerfall des HgH-Moleküls stattfindet, wenn der Abstand der Kerne um 9% größer als der normale (1,73 Å) wird[1]), d. h. daß wir in der Nähe des Minimums der Potentialkurve des $^2\Sigma$-Zustandes einen Zuwachs des Effektes um 0,01 cm^{-1} pro 0,15 Å Zuwachs des Kernabstandes erhalten. Andererseits erhalten wir angenähert dieselbe Abhängigkeit aus dem Schwingungseffekt (Fig. 4), indem wir den Zuwachs des mittleren Abstandes der Kerne bei Vergrößerung der Schwingungsenergie im $^2\Sigma$-Zustand aus den Daten von Rydberg[2]) abschätzen. Die Übereinstimmung beider Abschätzungen kann als Beweis dafür gelten, daß *die Isotopenverschiebung eine Funktion des Kernabstandes ist*, d. h. daß sie mit der Deformation der Ladungswolke direkt verbunden ist.

Daraus, daß für die beiden Moleküle HgH und HgD verschiedene Geraden (Fig. 4) erhalten wurden, müssen wir schließen, daß entweder die Potentialkurven für die beiden isotopen Moleküle verschieden sind, was wenig wahrscheinlich wegen der relativ großen Differenzen im Isotopenverschiebungseffekt ist, oder daß die Gestalt und Lage der Ladungswolke von der Masse des Wasserstoffkernes abhängig ist. Jedenfalls liegt der Effekt außerhalb der Fehlergrenzen der Messungen, da die Punkte der Fig. 4 durch Mittelung aus sehr vielen Messungen an verschiedenen Linien erhalten wurden.

Um die Veränderungen der Ladungsdichte am Ort des Hg-Kerns und die Energieniveauverschiebungen bei Anlagerung des Wasserstoffkernes

[1]) Vgl. z. B. H. Sponer, Leipziger Vorträge 1931, S. 129. — [2]) R. Rydberg, ZS. f. Phys. **80**, 514, 1933.

und eines zusätzlichen Elektrons aus den experimentellen Daten abzuschätzen, muß beachtet werden, daß, obwohl der Wasserstoffkern recht tief in der Ladungswolke des Quecksilberatoms eingebettet ist, dennoch wegen seiner kleinen Ladung nur die Wellenfunktionen der äußersten Elektronen beträchtlich beeinflußt werden. Wir brauchen also im weiteren nur die drei äußersten Elektronen zu berücksichtigen. Von diesen brauchen die $p\pi$-Elektronen auch nicht beachtet zu werden, weil eine Knotenfläche der entsprechenden Wellenfunktion durch die Kernverbindungslinie geht. Ein $p\sigma$-Elektron hat am Ort des Kerns eine mit einem $s\,\sigma$-Elektron vergleichbare Ladungsdichte im Fall eines aus gleichen Kernen gebauten Moleküls[1]), im Fall des Hg H-Moleküls liegt aber die zur Kernverbindungslinie senkrechte Knotenebene dem Hg-Kern sehr nahe, wodurch die Thalliumähnlichkeit des Spektrums hervorgerufen wird; das $p\sigma$-Elektron verhält sich dem p-Elektron des Thalliums ähnlich, besitzt also am Ort des Hg-Kerns eine recht kleine Ladungsdichte und kann deshalb zum Isotopenverschiebungseffekt nur wenig beitragen. Für den Isotopenverschiebungseffekt sind also hauptsächlich die $s\sigma$-Elektronen verantwortlich.

Es ist naheliegend, den dem untersuchten Bandensystem entsprechenden Übergang als $s\sigma\, p\sigma\, p\pi\ ^2\Pi \rightarrow (s\sigma)^2 p\sigma\ ^2\Sigma$ zu deuten und für den Isotopenverschiebungseffekt ganz analog wie dies in den Atomspektren getan wurde, das zusätzliche zweite $s\sigma$-Elektron im $^2\Sigma$-Zustand verantwortlich zu machen. Diese Deutung stößt auf verschiedene Schwierigkeiten, die der Reihe nach besprochen seien. Obwohl dieser Übergangstypus sowie der von den Bandenspektroskopikern angenommene $(s\sigma)^2\, p\,\pi\ ^2\Pi \rightarrow (s\sigma)^2 p\sigma\ ^2\Sigma$-Übergang einen Fall von „pure precession“ [2]) darstellt, also von dieser Seite vom Experiment nicht widerlegt wird, muß der $s\sigma\, p\sigma\, p\pi\ ^2\Pi$-Zustand bei Zusammenführung der Kerne in einen angeregten Tl-Zustand übergehen, also wahrscheinlich eine abstoßende Potentialkurve haben. Den niedrigsten Zustand stellt der $(s\sigma)^2\, p\,\pi\ ^2\Pi$-Zustand dar.

Bezeichnen wir mit s die Energieniveauverschiebung, die durch die Anwesenheit eines s-Elektrons im Hg-Atom hervorgerufen ist, dann wird die in der Hg-Resonanzlinie 2537 Å beobachtete Isotopenverschiebung der Differenz $2\,s - s = s$ gleich ($s = +\ 11{,}5$ mÅ $= 0{,}178\ \mathrm{cm}^{-1}$ für die Hg-Isotope 200 und 202). Durch die Anwesenheit des Protons wird die Wellenfunktion des s-Elektrons deformiert; die zur Ladungsdichte am Ort des Hg-Kerns proportionale Verschiebung der Energieniveaus soll im $^2\Pi$-Zu-

[1]) P. M. Morse u. E. C. G. Stueckelberg, Phys. Rev. (2) **33**, 932, 1929. — [2]) R. S. Mulliken u. A. Christy, Phys. Rev. (2) **38**, 87, 1931.

stand (z. B. im nullten Schwingungsniveau) s' betragen ($s' \leqq s$, das Gleichheitszeichen betrifft den Fall, wenn das s-Elektron so stark vom Hg-Atom gehalten wird, daß die Wellenfunktion nicht deformiert wird); ähnlich soll die Verschiebung für das $p\sigma$-Elektron p' betragen. Auf Grund des oben Gesagten muß p' klein im Vergleich mit s' sein. Wir müssen also bei Vergrößerung der Schwingungsenergie des $^2\Sigma$-Zustandes einen bandenspektroskopischen Isotopenverschiebungseffekt in den HgH-Linien erwarten, der im Grenzfall der Dissoziation in eine Verschiebung der Linien von $2s - (s' + p')$ übergeht ($2s$ ist die Energieniveauverschiebung des $^2\Sigma$-Zustandes im Grenzfall der Dissoziation). Der Grenzwert der Verschiebung muß also größer als (oder gleich) $s - p'$ sein, also in der Nähe oder oberhalb von $s = 0{,}178\ \mathrm{cm}^{-1}$ liegen. Die Extrapolation der Geraden in Fig. 4 ergibt $0{,}093\ \mathrm{cm}^{-1}$, welcher Zahlenwert viel kleiner ist. Man könnte bemerken, daß der Prozeß der adiabatischen Trennung der Kerne ganz verschieden von der durch Vergrößerung der Schwingungsenergie bedingten Dissoziation ist, und deshalb soll man der Extrapolation in Fig. 4 keinen größeren Wert beimessen. Wenn aber eine Abbiegung der Kurve am Ende stattfindet, so ist wenig wahrscheinlich, daß sie so scharf sein könnte, daß auf der kurzen Strecke von Punkt 3 (HgH) bis zur Dissoziationsgrenze die Kurve von 0,093 bis auf $0{,}178\ \mathrm{cm}^{-1}$ steigen sollte. Es scheint eher angemessener, der Extrapolation einen reellen Wert zuzuschreiben.

Aus allen diesen Gründen ist es klar, daß die Deutung in der Richtung modifiziert werden muß, daß der Übergang vom Typus $(s\sigma)^2\, p\pi\ ^2\Pi \rightarrow (s\sigma)^2\, p\sigma\ ^2\Sigma$ anzunehmen ist. Die angenäherte Unabhängigkeit des Verschiebungseffektes von der Schwingungsquantenzahl des $^2\Pi$-Zustandes stammt wahrscheinlich davon, daß der $^2\Pi$-Zustand eine starke Bindung hat und der mittlere Abstand der Kerne bei Vergrößerung der Schwingungsenergie sich sehr wenig ändert (parabelartige Potentialkurve in der Umgebung des Minimums). Daß eine schwache Abhängigkeit auch im $^2\Pi$-Zustand vorhanden ist, darauf scheinen die Zahlen der Tabellen 2 und 4 hinzuweisen — die Isotopenverschiebungen sinken meistens ein wenig beim Übergang zu höheren Schwingungsniveaus. Man kann die Verschiebung für ein $s\sigma$-Elektron in dem Zustand $^2\Sigma$ (in der Nähe des Minimums der Potentialkurve) ganz ähnlich wie es oben durchgeführt wurde, aus der bis zur Dissoziation extrapolierten Isotopenverschiebung berechnen: $2s - 2s' = 0{,}093$ und $s' = 0{,}1315\ \mathrm{cm}^{-1}$. *Die Ladungsdichte eines s-Elektrons am Ort des Hg-Kerns wird also durch die Anwesenheit eines Protons im Abstand von* 1,58 Å *auf* $0{,}1315/0{,}178 = 74\,\%$ *verkleinert.* Die Genauigkeit dieses Zahlenwertes ist teilweise auch durch die Ungenauigkeit der Messungen

der Hyperfeinstruktur der Resonanzlinie[1]) begrenzt, da die vorliegenden Messungen wegen der Mittelbildung aus sehr vielen Zahlen als gleich genau angesehen werden müssen. Im Fall des Deutons ergibt sich fast genau derselbe Wert — übrigens ist die Extrapolation viel unsicherer. Durch Extrapolation der Geraden Fig. 4 zur Schwingungsenergie Null kann man die Ladungsdichten der $s\sigma$- und $p\sigma$-Elektronen (s'' und p'') im Minimum des Zustandes $^2\Sigma$ (Kernabstand von 1,73 Å) abschätzen. Es wird für das Proton $2s'' + p'' - 2s' = 0{,}061$, $s'' = 0{,}162 - p''/2$, für das Deuton $s'' = 0{,}159 - p''/2$. Daraus erhält man aus dem Wert von s' bei Berücksichtigung der oben besprochenen Abhängigkeit vom Abstand der Kerne in grober Annäherung $s'' = 0{,}145$ oder 81,5% und p'' = etwa 0,032 oder 18%. Alle diese Zahlenwerte scheinen ganz vernünftig zu sein. Die Einwirkung der größeren Masse des Deutons scheint auf der stärkeren Beeinflussung der Wellenfunktionen zu beruhen, da s'' um 0,003 cm^{-1} kleiner gefunden wird. Wahrscheinlich ist auch s' für das Deuton etwas kleiner, d. h. daß die Geraden Fig. 4 sich in der Nähe der Dissoziationsgrenze schneiden. *Die stärkere Beeinflussung der Wellenfunktionen im Fall des Deutons ist wahrscheinlich mit der Verschiebung des Schwerpunktes des Moleküls verbunden.* Warum die Differenz der Zahlenwerte im Fall des $^2\Sigma$-Zustandes größer ist, ist schwer zu beantworten. Vielleicht stammt dies davon, daß wegen des größeren Kernabstandes die Schwerpunktverschiebung relativ größer ist. Im $^2\Sigma$-Zustand wird die Verkleinerung der Dichte der $s\sigma$-Elektronen teilweise durch die Vergrößerung der Dichte des $p\sigma$-Elektrons kompensiert, dieser Effekt ist aber wahrscheinlich sehr klein.

Der Isotopenverschiebungseffekt wird im HgH- und HgD-Spektrum dank dem Umstand beobachtet, obwohl es in den beiden Zuständen zwei $s\sigma$-Elektronen gibt, daß der untere $^2\Sigma$-Zustand ein lose gebundener Zustand mit einem relativ großen Kernabstand ist. Dank demselben Umstand konnte auch die Abhängigkeit von der Schwingungsquantenzahl bemerkt werden. Sehr interessant würde die Untersuchung des Effektes in den Banden sein, die aus hohen Schwingungsniveaus des $^2\Pi$-Zustandes emittiert werden, weil dort Anomalien auftreten müssen, die mit dem Übergang eines $s\sigma$-Elektrons zum Wasserstoffkern bei der Dissoziation verbunden sind. Ein verschiedener Isotopenverschiebungseffekt, der ein genaues Analogon zum in Atomspektren bekannten Effekt darstellt, ist im HgH^+-Bandenspektrum zu erwarten, weil, obwohl hier beide Zustände eine starke Bindung haben, das eine von den zwei äußeren $s\sigma$-Elektronen angeregt wird.

---

[1]) W. A. McNair, Phys. Rev. (2) **31**, 986, 1928.

Das Auftreten eines bandenspektroskopischen Isotopenverschiebungseffektes ist in den Spektren derjenigen Moleküle, deren wenigstens ein Bestandteil im Atomspektrum einen Isotopenverschiebungseffekt aufweist, zu erwarten. Auf Grund der Erfahrungen an Atomspektren sind dies die schweren Atome Hg, Tl, Pb[1]) und die leichten, wie z. B. Mg[2]). In den mittelschweren Atomen treten sehr kleine Isotopenverschiebungen hervor, wie z. B. für Zn, das in der Resonanzlinie höchstens einen Verschiebungseffekt von 0,018 cm^{-1} aufweist[3]), und deshalb ist es auch verständlich, warum Svensson[4]) eine so genaue Übereinstimmung der nach den üblichen Formeln berechneten und beobachteten Isotopenaufspaltungen im Bandenspektrum des Cadmiumhydrids gefunden hat (es ist bekannt, daß das Cd-Atom einen noch kleineren Isotopenverschiebungseffekt als Zn ergibt). Ein wichtiger Umstand verringert aber die Beobachtungsmöglichkeit des Isotopenverschiebungseffektes in Bandenspektren sehr wesentlich — wenn der Effekt mit völliger Sicherheit feststellbar sein soll, muß er einen relativ großen Teil der ganzen Aufspaltung betragen. Es ergibt sich, daß aus diesem Grunde alle leichten Elemente nicht vorteilhaft sind [wie z. B. im Fall des MgH^+-Spektrums, wo normale Isotopenaufspaltungen $\geqq 3{,}6\ cm^{-1}$ für Mg_{24} und Mg_{26} beobachtet werden[5]) im Vergleich zum gesuchten Verschiebungseffekt der kleiner als 0,08 cm^{-1} sein soll], und was die schweren Elemente betrifft, so sind wir hauptsächlich aus demselben Grunde auf die Beobachtung der Hydride eingeschränkt. Leider kennen wir die Hydride des Thalliums und Bleies nicht — die Untersuchung der Spektra dieser Hydride verspricht neue interessante Resultate zu ergeben. Ich habe einige Versuche angestellt, um das TlH-Spektrum zu finden, dies gelang mir jedoch nicht, obwohl im Entladungsrohr Ströme bis 1 Amp. benutzt wurden.

Zum Schluß dieser Betrachtungen über den Isotopenverschiebungseffekt sei noch auf die Arbeit von Jenkins und McKellar[6]) hingewiesen, die eine Verschiebung des ganzen Bandensystems im BO-Spektrum von 0,33 cm^{-1} für die Borisotopen 10 und 11 gefunden haben. Dies kann einen Isotopenverschiebungseffekt darstellen, weil, wenn die beiden Zustände stark gebunden sind, die Verschiebung unabhängig von den Schwingungszuständen sein kann (siehe oben). Da aber das Atomspektrum des Bors in der Hinsicht auf einen Isotopenverschiebungseffekt nicht geprüft wurde, ist diese Frage nicht zu entscheiden.

[1]) Siehe z. B. S. Tolansky, Fine Structure in Line Spectra and Nuclear Spin, London 1935, S. 112. — [2]) R. F. Bacher u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. (2) **47**, 587, 1935. — [3]) W. Billeter, Helv. Phys. Acta **7**, 542, 1934. — [4]) E. Svensson, Nature **131**, 28, 1933. — [5]) R. W. B. Pearse, Proc. Roy. Soc. **125**, 157, 1929. — [6]) F. A. Jenkins u. A. McKellar, Phys. Rev. (2) **42**, 464, 1932.

Es ist zu erwarten, daß wegen der Beeinflussung der Wellenfunktionen der s-Elektronen durch den Wasserstoffkern nicht nur die Verschiebungseffekte, sondern auch die Hyperfeinstrukturaufspaltungen vermindert werden, weil die Wechselwirkungsenergie der s-Elektronen mit dem magnetischen Moment des Hg-Kerns der Dichte der Ladung am Ort des Kerns proportional ist[1]). Durch die Hyperfeinstrukturaufspaltung der den ungeradzahligen Quecksilberisotopen entsprechenden Linien wurde vom Verfasser die anomale Intensitätsverteilung in den Komponentengruppen des $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-Bandensystems und das Hervortreten einer fünften Komponente im $^2\Sigma' \rightarrow {}^2\Sigma$-Bandensystem des HgH-Spektrums gedeutet (l. c.). Rydberg[2]) hat das Ausfallen der ungeradzahligen Quecksilberisotopenlinien durch die kürzere Lebensdauer der entsprechenden Hg-Atome im angeregten $^3P_1$-Zustand und deshalb kleinere Bildungswahrscheinlichkeit der entsprechenden angeregten HgH-Molekülen im Entladungsraum zu erklären versucht. Doch muß hervorgehoben werden, daß die Leuchtdauerdifferenzen in der Hg-Resonanzlinie 2537 Å nach Anbringen verschiedener Korrekturen nicht mehr als 25% betragen können[3]), was für die Rydbergsche Deutung viel zu klein ist; auch ist dann die Anwesenheit der fünften Komponente im $^2\Sigma' \rightarrow {}^2\Sigma$-System nicht verständlich. Jedenfalls scheint zur Zeit die Annahme des Verfassers die einzige nicht auf Widersprüche stoßende Deutung der hervorgehobenen Erscheinungen zu sein.

Was die Intensitätsverteilung in den Komponentengruppen im $^2\Pi \rightarrow {}^2\Sigma$-System des Quecksilberdeutrids betrifft, so scheint sie dieselbe wie im Fall des HgH-Spektrums zu sein (siehe die in der Fig. 7 der früheren Arbeit veröffentlichten Mikrophotometerkurven). Es gibt einige Linien, die eine abweichende Verteilung aufweisen, indem die 202-Komponente etwas stärker als die 200-Komponente ist, doch sind die Ergebnisse infolge der möglichen Überlagerungen mit schwachen Linien im Fall des HgD-Spektrums viel weniger genau, so daß man die Angaben als sehr roh betrachten muß.

Es gibt zwei Wege, auf denen die Frage gelöst werden kann. Erstens kann man hoffen, daß es Zuber[4]) gelingen wird, die Quecksilberisotope vollständig zu trennen (es ist möglich, mit der von Zuber angewandten Filtermethode erst die beiden ungeradzahligen Hg-Isotope von den geradzahligen und nachher diese voneinander zu trennen) und dann könnte man das HgH-Bandenspektrum der verschiedenen Hg-Isotope getrennt untersuchen. Zweitens kann man das Bandenspektrum des ionisierten Quecksilberhydrids

---

[1]) Siehe z. B. E. Fermi u. E. Segrè, ZS. f. Phys. **82**, 729, 1933. — [2]) Siehe Anm. 1, S. 240. — [3]) S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **78**, 844, 1932. — [4]) K. Zuber, Nature **136**, 796, 1935; Helv. Phys. Acta **8**, 487, 1935.

erforschen. Im letzten Fall ist zu erwarten, daß die den ungeradzahligen Hg-Isotopen entsprechenden Komponenten angenähert (wegen der Unsymmetrie des atomaren Isotopenverschiebungseffektes) an den vorausgesagten Stellen zwischen den geradzahligen Komponenten gefunden werden, weil es im Fall eines $^1\Sigma \to {}^1\Sigma$-Bandensystems keine Hyperfeinstrukturaufspaltung geben kann. Da dieses Bandenspektrum auch einen interessanten Isotopenverschiebungseffekt aufzuweisen verspricht (siehe oben), habe ich festzustellen versucht, ob die von mir angewandte Lichtquelle auch dieses Spektrum genügend intensiv emittiert. Es hat sich ergeben, daß, obwohl die HgH^+- und HgD^+-Banden[1]) viel stärker als durch die von Jezewski[2]) und Hori[3]) benutzten Lichtquellen emittiert werden, doch die Intensität unzureichend ist, um die Analyse mittels Lummer-Platten durchzuführen. Der Verfasser hofft noch weitere Versuche in dieser Richtung in nächster Zeit durchführen zu können und diese Schwierigkeit zu überwinden.

Herrn Prof. C. Białobrzeski möchte ich für das lebhafte Interesse an dieser Arbeit und Herrn Prof. E. Hulthén für die anregenden Diskussionen und vieles, was ich während meines kurzen Besuches in seinem Institut in Stockholm gelernt habe, wärmstens danken.

Warschau, Institut für theoretische Physik der Universität.

---

[1]) Über die Analyse der HgD^+-Banden wird in nächster Zeit in Acta Phys. Pol. berichtet werden. — [2]) H. Jeżewski, Bull. Acad. Pol. 1928, S. 143; C. R. Soc. Pol. de Phys. **3**, 367, 1928. — [3]) T. Hori, ZS. f. Phys. **61**, 481, 1930.

Untersuchungen über die Abhängigkeit der Brennspannung einer Glimmentladung von der Länge ihrer positiven Säule.

Von **W. Holtz** und **J. Kömmnick** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Januar 1936.)

Bei Untersuchungen über den Aufbau der positiven Säule eines Quecksilberbogens hatte der eine Verfasser [1]) gefunden, daß bei sehr kurzen positiven Säulen Abweichungen von den normalen Erscheinungen auftreten. Wird in einer Gasentladung die Länge l der positiven Säule um den Betrag δl verändert, so ändert sich die Brennspannung um $\delta V = \mathfrak{E} \cdot \delta l$, wenn $\mathfrak{E}$ die Feldstärke in der positiven Säule bedeutet. Diese einfache Beziehung gilt jedoch nur, solange die positive Säule eine gewisse Mindestlänge besitzt. Wird diese Mindestlänge unterschritten, so wird die Abnahme der Brennspannung größer als das Produkt $\mathfrak{E} \cdot \delta l$.

Es wurde nun in der ungeschichteten Glimmentladung in Argon der Zusammenhang zwischen der Länge der positiven Säule und der Brennspannung der Entladung bei verschiedenen Drucken und Stromstärken untersucht. Es zeigt sich hierbei für bestimmte Drucke und Stromstärken, wenn auch in geringerem Maße, dieselbe Erscheinung wie bei der positiven Säule des Quecksilberbogens. Innerhalb dieser bestimmten Bereiche findet man: Ist die positive Säule länger als eine bestimmte Mindestlänge, so gilt streng: $\delta V = \mathfrak{E} \cdot \delta l$; wird diese Mindestlänge unterschritten, so treten komplizierte Abweichungen auf, und zwar ist dann immer $\delta V > \mathfrak{E} \cdot \delta l$.

Als Beispiel hierfür geben wir zwei Kurven, die bei gleichem Druck (1,80 mm Argon), aber verschiedenen Stromstärken erhalten wurden. Fig. 1 zeigt das normale Verhalten: $\delta V = \mathfrak{E} \cdot \delta l$ bei einer Stromstärke von 15 mA; Fig. 2 zeigt die Abweichungen von diesem Gesetz bei einer Stromstärke von 5 mA. Die durch ein × gekennzeichneten Kurvenpunkte wurden bei der stufenweisen Verringerung des Elektrodenabstandes gefunden, die durch ○ dargestellten Kurvenpunkte wurden anschließend in umgekehrter Reihenfolge, d. h. bei einer Vergrößerung des Elektrodenabstandes erhalten. Aus Fig. 1 ist ersichtlich, daß Hin- und Rückgang innerhalb der Meßgenauigkeit identische Meßwerte ergeben. Zu Fig. 2

[1]) J. Kömmnick, Ann. d. Phys. (5) **15**, 273, 1932.

ist zu bemerken, daß Hin- und Rückgang außer der oben erwähnten Abweichung eine Hysterese zeigen. Durch mehrmaliges Hin- und Hergehen bei konstanter Stromstärke und konstantem Druck erweist sich diese

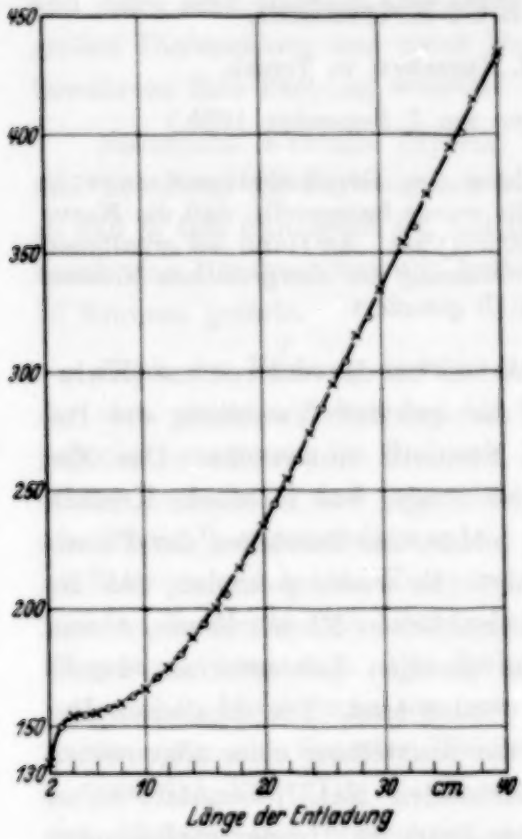


Fig. 1.

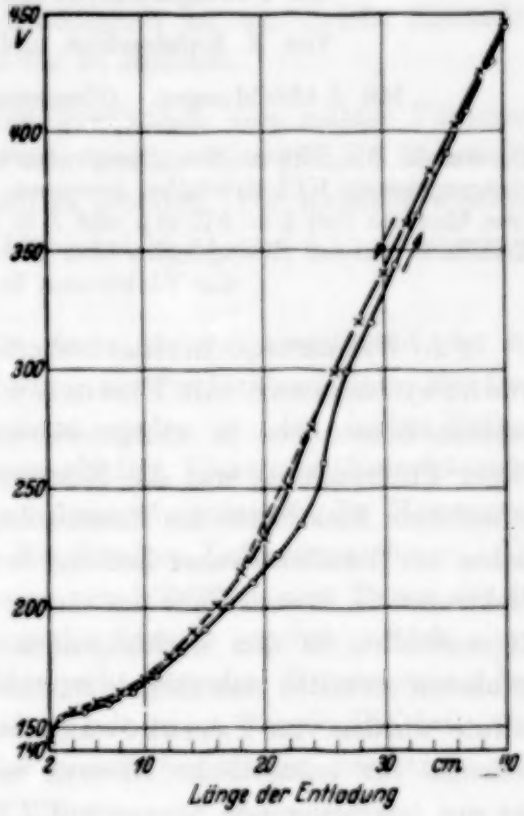


Fig. 2.

Hysterese als reproduzierbar. Innerhalb gewisser Druck- und Strombereiche verschwindet diese Hysterese und Hin- und Rückgang liefern gleiche Werte, zeigen aber die Abweichungen $\delta V > \mathfrak{E} \cdot \delta l$.

Die Untersuchungen werden an anderen Edelgasen und Molekülgasen fortgesetzt. Die näheren Einzelheiten werden in einer an anderer Stelle erscheinenden ausführlichen Veröffentlichung mitgeteilt werden.

Berlin, I. Physikalisches Institut der Universität, im Januar 1936.

Über die Spektralverteilung des Depolarisationsstromes in röntgenisierten KCl-Kristallen.

Von **N. Kalabuchow** und **I. Kurschew** in Tomsk.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1935.)

Es wurde die Kurve der Spektralverteilung des Depolarisationsstromes in röntgenisierten KCl-Kristallen gemessen. Es wurde festgestellt, daß die Kurve zwei Maxima (bei $\lambda = 570\,\mathrm{m}\mu$ und $\lambda = 630\,\mathrm{m}\mu$) hat. An Hand der erhaltenen Resultate wurden Erwägungen über die Anordnung der energetischen Niveaus der Elektronen in KCl geäußert.

§ 1. Einführung. In einer früheren Arbeit hat der eine von uns (Kalabuchow) zusammen mit Fischelew[1]) die spektrale Verteilung des Depolarisationsstromes in röntgenisiertem Steinsalz untersucht. Das Ziel dieser Untersuchung war die Klärung der Frage, was in einem Kristall, in welchem Elektronen die Raumladung bilden, das Entstehen der Polarisation bei lichtelektrischer Leitung bedingt. Es wurde gefunden, daß die Elektronen in diesem Falle auf einem energetischen Niveau sitzen, dessen Eigenschaften in den nachfolgenden, im hiesigen Laboratorium durchgeführten Arbeiten ausführlich studiert worden sind. Die erhaltenen Resultate wurden von Tartakowsky bei der Aufstellung eines allgemeinen Schemas für energetische Niveaus in Kristallen NaCl[2]) benutzt, wobei das uns interessierende Niveau mit I' bezeichnet ist. In der vorliegenden Arbeit wurde der Depolarisationsstrom in KCl-Kristallen studiert und einige Folgerungen über energetische Niveaus gezogen. Die von uns erhaltenen vorläufigen Resultate über das Niveau I' für KCl sind schon von Tartakowsky[3]) in einer unlängst veröffentlichten Notiz über Elektronenniveaus in Kristallen benutzt.

Zum Unterschied von NaCl-Kristallen, bei denen sich die durch Röntgenisierung hervorgerufene gelbe Färbung eine recht lange Zeit aufrecht erhält, bewahren die KCl-Kristalle ihre violette Färbung nur eine überaus kurze Zeit. Infolgedessen ist es bedeutend schwerer lichtelektrische Messungen mit solchen Kristallen vorzunehmen, als mit NaCl. Außerdem sind die Ströme, die bei der Beleuchtung der KCl-Kristalle beobachtet werden, sehr gering (Größenordnung $\sim 10^{-15}$ Amp.).

---

[1]) N. Kalabuchow u. B. Fischelew, ZS. f. Phys. **75**, 282, 1932. — [2]) P. Tartakowsky, ebenda **90**, 504, 1934. — [3]) P. Tartakowsky, ebenda **96**, 191, 1935.

§ 2. Herstellung der Kristalle und Versuchsanordnung. Die KCl-Kristalle wurden durch Kristallisation aus dem Schmelzfluß gewonnen. Ein Kahlbaum-Pulver von KCl wurde in einem Platintiegel geschmolzen und dann sehr langsam abgekühlt. Es kamen Kristalle von hinreichend großen Dimensionen und guter Durchsichtigkeit heraus. Solche Kristalle bewahrten ihre Färbung während 10 bis 12 Minuten.

Natürliche Kristalle (Sylvin) sind gewöhnlich von matter Färbung und bewahren die Färbung nur eine sehr geringe Zeit (2 bis 3 Minuten), so daß es fast unmöglich ist, mit ihnen zu arbeiten. Die Kristalle wurden durch eine Röntgenröhre mit Luftkühlung bei 80 kV und 2,2 mA während 15 Minuten gefärbt.

Nach der Färbung wurden sie in einen Apparat eingebracht, der in der oben zitierten Arbeit bei der Messung der Spektralverteilung des Depolarisationsstromes im Steinsalz benutzt worden ist; der einzige Unterschied liegt darin, daß jetzt eine durchsichtige Elektrode (Netzelektrode aus Platin)[1]) angewandt wurde. Der Apparat gestattete die Messungen im Vakuum und bei der Temperatur der flüssigen Luft vorzunehmen. Als Lichtquelle diente eine Glühdrahtlampe von 300 Watt vom Typus der in Flugzeugen benutzten. Die Zerlegung des Lichtes geschah mittels eines Leissschen Monochromators mit Glasoptik. Bei der Strommessung benutzte man ein Compton-Elektrometer mit einer Empfindlichkeit von $\sim$ 2000 Skt./Volt. Die Kapazität der ganzen Anordnung, zusammen mit dem Elektrometer, überschritt nicht 100 cm.

§ 3. Die Messungen. Die Messungen gingen folgendermaßen vor sich: Der Kristall wurde röntgenisiert und dann bei rotem Lampenlicht in den Apparat eingebracht. Der Apparat wurde ausgepumpt und der Kristall bis zur Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt. Eine Spannung von $\sim$ 1000 Volt von einem Transformator mit Gleichrichtanordnung wurde an den Kristall angelegt. Gleichzeitig mit der Spannung wurde Licht eingeschaltet (eine Automobillampe) und der Kristall 1 Minute lang polarisiert. Dann wurde das Licht ausgeschaltet, der Kristall geerdet und während 3 Minuten im Dunkeln gehalten, da in den KCl-Kristallen nach der Polarisation bei Erdschaltung ein Dunkelstrom beobachtet wurde, der ziemlich schnell abfiel (3 Minuten genügten vollkommen, damit er die weiteren Messungen schon nicht mehr stark verzögerte). Dann wurde das Licht

[1]) N. Kalabuchow u. B. Fischelen, l. c.; A. Worobjew, Journ. experim. u. theor. Phys. (Russ.) **4**, 368, 1934.

der nötigen Wellenlänge eingeschaltet und die Messungen des Stromes vorgenommen. Es gelang jedesmal nur einen Punkt aufzunehmen (eine Wellenlänge), da die Färbung des Kristalls in der Zeit von 3 bis 4 Minuten ziemlich stark nachließ.

Bevor man zur nächsten Messung überging, war es nötig, den Kristall zu entladen, indem man ihn mit hellem weißen Licht beleuchtete; dann wurde der Kristall aus dem Apparat herausgenommen und endgültig durch Weißbeleuchtung entfärbt, wozu gewöhnlich 30 Minuten gebraucht wurden. Nachher wurde der Kristall wieder röntgenisiert und das ganze Verfahren von Anfang an wiederholt. Jedesmal wurde die Empfindlichkeit des Elektrometers und die Kapazität der Anlage kontrolliert und von Zeit zu Zeit die Einstellung der Trommel des Monochromators nach der grünen Quecksilberlinie geprüft.

Als die Arbeit schon im Gange war, erschien die Abhandlung von Helbig[1]), in der er behauptet, daß wiederholtes Färben und lichtelektrisches Entfärben im allgemeinen nicht einander direkt entgegengesetzte Vorgänge sind, daß nach jeder Färbung und Entfärbung ein Übergang leicht zerstörbarer Farbzentren in schwer zerstörbare Farbzentren erhalten wird, und daß schließlich, nach mehrmalig wiederholtem Färben und Entfärben der Kristall eine unveränderliche Färbung erhält; dies geht um so schneller vor sich, je länger die direkte Belichtung der Kristalle dauert. Nach seinen Angaben genügt bei einer Belichtung von 24 Minuten schon eine viermal wiederholte Färbung, um einen stationären Zustand zu erhalten. Die Verfasser der vorliegenden Abhandlung sind nicht geneigt zu glauben, daß die genannten Eigenschaften der Kristalle stark auf die Resultate des Versuches mit Depolarisationsstrom eingewirkt hatten (gerade hier mußte man die ganze Zeit wiederholt die Färbung und Entfärbung vornehmen). Um sich aber gegen mögliche Einwände zu sichern, haben wir den Kristall zu Beginn des Versuches eine Stunde lang röntgenisiert und dann entfärbt. Nach einer solchen vorhergehenden Bearbeitung wurde der Kristall (wie schon früher gesagt) jedesmal einer 15 Minuten langen Röntgenisierung unterzogen.

§ 4. Resultate. Die erhaltene Kurve der Spektralverteilung des Depolarisationsstromes der KCl-Kristalle ist analog der früher gefundenen Kurve für NaCl (Fig. 1). (In der Kurve ist der Strom auf die Einheit der fallenden Lichtenergie bezogen.) Die Kurve hat zwei Maxima bei $\lambda = 570$ und $\lambda = 630\ \mathrm{m}\mu$. Das erste Maximum entspricht dem „direkten" Licht-

[1]) K. Helbig, ZS. f. Phys. **91**, 573, 1934.

strom und seine Lage ist von anderen Forschern bestimmt worden[1]). Leider wurde es von den Verfassern der vorliegenden Abhandlung nicht direkt gemessen.

Die Maxima sind 60 mμ voneinander entfernt. Wenn wir die den Maxima entsprechenden Werte $h\nu$ als Maß der Ablösungsenergie der Elektronen annehmen (in dem Sinne, daß bei der Absorption dieser Energie die Elektronen in die Leitungszone hinübergeworfen werden können), so erhalten wir

$$W_{570} = 2{,}16 \text{ Volt.}$$
$$W_{630} = 1{,}96 \quad ,,$$
$$\Delta W = 0{,}20 \quad ,,$$

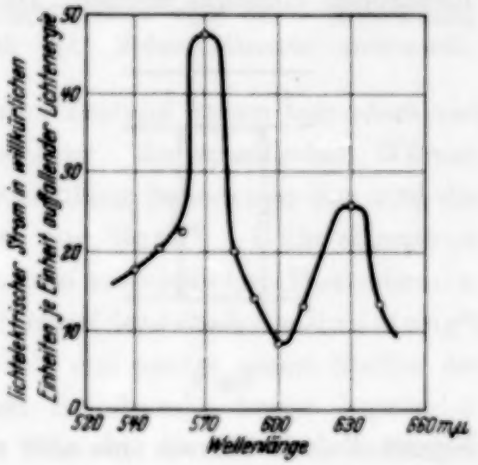


Fig. 1.

Der Unterschied zwischen W_{570} und W_{630} ist 0,20 Volt. Da wir aber hier eine Anlagerung zweier Kurven haben, so muß man die Entfernung zwischen den Maxima größer als 0,2 Volt annehmen. Wenn wir in Betracht ziehen, daß die Eigenschaften der KCl-Kristalle sich wenig von NaCl unterscheiden, so kann man diese Entfernung etwa gleich 0,3 Volt annehmen. (Fig. 2. Hier sind nur jene Niveaus angeführt, die an der untersuchten Erscheinung beteiligt sind.)

Das zweite Maximum gibt einen Hinweis auf das Vorhandensein eines Niveaus, das 1,86 Volt von der Leitungszone entfernt ist. Das erste Maximum muß den Niveaus der Elektronen, die an die K^+-Ionen gebunden sind, zugeschrieben werden. Um sich zu überzeugen, daß dies Niveau wirklich mit dem K-Atom im Zusammenhang steht, müßte man die Verschiebung des Maximums beim Sinken der Temperatur bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs messen und den Brechungsindex des KCl in Betracht ziehen, wie dies Gudden und Pohl für NaCl[2]) taten. Neben dem lichtelektrischen Strom der Depolarisation wurde von den Verfassern ein Dunkelstrom entdeckt, der schon früher erwähnt wurde. Dieser Dunkelstrom wird nur in stark gefärbten Kristallen beobachtet und nur bei abfallender Polarisation. Wenn wir aber an den Kristall eine Spannung anlegen und ihn nicht beleuchten, so ist kein Strom bemerkbar.

Wenn wir nach Verschwinden des Dunkelstromes Licht einschalten, so beobachtet man einen gewöhnlichen Depolarisationsstrom. Folglich

[1]) W. Flechsig, ZS. f. Phys. **36**, 605, 1926. — [2]) B. Gudden u. R. Pohl, ebenda **34**. 279, 1925.

stellt der Dunkelstrom eine ganz gesonderte Erscheinung dar. Die Ursache seines Auftretens kann man mit dem Vorhandensein eines energetischen Niveaus erklären, welches sehr nahe bei der Leitungszone oder sogar in der Leitungszone selbst liegt.

Bezeichnen wir dies hypothetische Niveau mit *II'*, so kann man annehmen, daß bei der Bildung der Polarisation die Niveaus *I'* und *II'* mit Elektronen angefüllt werden. Im Dunkeln sitzen die Elektronen auf dem

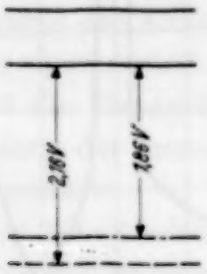


Fig. 2.

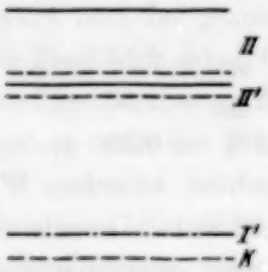


Fig. 3.

Niveau *I'* fest, können sich aber nicht auf dem Niveau *II'* ansiedeln, weil eine geringe Energievergrößerung genügt, sie unmittelbar in die Leitungszone übergehen zu lassen, und unter der Einwirkung des von der Raumladung bedingten Feldes werden sie sich innerhalb dieser Zone bewegen. Dieser Strom wird sich offenbar mit der Zeit verringern und ganz aufhören, wenn alle Elektronen des Niveaus *II'* erschöpft sein werden. Wenn wir den Kristall ohne gleichzeitige Anwendung des Feldes beleuchten, so geht zwar eine Ausfüllung des Niveaus *II'* vor sich, es wird aber keine Raumladung erzeugt und folglich auch kein elektrisches Feld innerhalb des Kristalls erhalten, weshalb man nach einer Belichtung keinen Dunkelstrom erwarten darf. Ein solcher Versuch wurde durchgeführt und es wurde wirklich kein Strom beobachtet.

Zum Schluß bringen die Verfasser Herrn Prof. P. Tartakowsky für das vorgeschlagene Thema, sein Interesse für die Arbeit und die Diskussion der Resultate ihren herzlichen Dank zum Ausdruck. Ebenso danken die Autoren auch Herrn stud. A. Wolk für die große Hilfe, die er den Messungen zuteil werden ließ.

Tomsk, Sibirisches Phys.-Technisches Institut, Laboratorium für Elektronenforschung, Juli 1935.

Quantenstatistische Theorie des Schmelzens.

Von **L. Tarschisch** in Moskau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Dezember 1935.)

Ausgehend von der Debyeschen Quantentheorie der spezifischen Wärme und Bornschen Theorie der Dynamik des Kristallgitters wird unter Anwendung der neuen Fermi-Debyeschen Statistik eine Schmelztheorie aufgestellt.

Zu unserer Erkenntnis über den festen Zustand haben besonders viel zwei Theorien beigetragen: Die Quantentheorie der spezifischen Wärme, die durch Debye[1]) ihre endgültige Entwicklung bekommen hat und die Theorie der Dynamik des Kristallgitters von Born[2]) — die allgemeine Theorie des Überganges vom Kontinium zum atomistischen Diskontinium. Zwar wurde von Born und Kármán[3]) auf Grund der Arbeit von Madelung[4]) eine Wärmetheorie der Kristalle entwickelt und später einige Stellen der Theorie von Debye vom atomistischen Standpunkt besser begründet, jedoch eine weitere Entwicklung dieser Theorie, die die Umwandlungen des festen Aggregatzustandes, d. h. Schmelzen und Sublimieren, erklären kann, fand nicht statt. In unserer Arbeit werden wir versuchen, die allgemeine Entwicklung der Debyeschen Theorie auf Grund der neuesten Vorstellungen in der Physik durchzuführen und darauf aufbauend eine Schmelztheorie aufzustellen.

Wir betrachten ein unendliches Gitter, das infolge seiner Periodizitätseigenschaften $3N$ Freiheitsgrade eines endlichen Gitters hat; auf diese Weise vermeiden wir sehr schwer aufstellbare Randbedingungen. In diesem Gitter bilden sich stehende Schwingungen aus, die den Wärmeenergiegehalt dieses Gitters bestimmen. Hierfür kommen nur die Schwingungen der Atome in Betracht, die Schwingungen der Elektronen werden wegen zu hoher Frequenzen nicht berücksichtigt. Die Zahl der Schwingungen im Frequenzintervall $d\nu$ ist gleich

$$dz = 3VF\nu^2 d\nu, \quad F = \frac{4\pi}{3}\left(\frac{1}{c_1^3} + \frac{1}{c_2^3} + \frac{1}{c_3^3}\right). \tag{1}$$

Die Formel ist zuerst von Debye (l. c.) für das Kontinium aufgestellt, später von Born und Kármán (l. c.) auf das Gitter übertragen worden.

---

[1]) P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 789, 1912. — [2]) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes. Leipzig, Teubner, 1923. — [3]) M. Born u. Th. v. Kármán, Phys. ZS. **13**, 297, 1912; **14**, 15, 1913. — [4]) E. Madelung, Göttinger Nachr. 1909, S. 100.

Dies Frequenzspektrum wird nach Debye durch eine Maximalfrequenz ν_m, die dem kürzesten Atomabstand entspricht, begrenzt und wird durch die Forderung

$$3N = \int_0^{\nu_m} 3VF\nu^2 \,\mathrm{d}\nu = VF\nu_m^3 \tag{2}$$

bestimmt. Aus (1) und (2) folgt

$$\mathrm{d}z = \frac{9N}{\nu_m^3}\,\nu^2\,\mathrm{d}\nu. \tag{3}$$

Den weiteren Verlauf der Debyeschen Theorie kann man als die Anwendung der Bose-Einsteinschen Statistik auffassen. Unsere Aufgabe wäre dann die Phonome — wenn wir uns der Frenkelschen [1]) Bezeichnung für die Quanten bedienen, die den elastischen Frequenzen entsprechen — über die $3N$-Zellen zu verteilen; dann ist

$$M = Q_k \frac{1}{e^{\varepsilon_k/kT} + 1},$$

wo M_k die Anzahl der Phonone in der Sphäre k des Impulsraumes ist und Q_k die Anzahl der Zellen in der Sphäre k; d. h. die Zahl der Oszillatoren im Frequenzintervall ν und $\mathrm{d}\nu$, Q_k ist nach der Gleichung (3) gleich

$$Q_S = \frac{9N}{\nu_m^3}\,\nu^2\,\mathrm{d}\nu.$$

Um die gesamte Energie zu erhalten, müssen wir von 0 bis max integrieren und da $\varepsilon_k = h\nu$ so wird

$$E = \frac{9N}{\nu_m^3}\int_0^{\nu_m} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}\,\mathrm{d}\nu. \tag{4}$$

Die letzte Gleichung ist die von Debye angegebene. Zwar haben Pauli, Fermi und Dirac gezeigt, daß die Bose-Einsteinsche Statistik auf elektrisch neutrale Teilchen (symmetrische Funktionen) anwendbar ist und dadurch an der Richtigkeit der Anwendung für diesen Fall der Bose-Einsteinschen Statistik nicht zu zweifeln sei. Jedoch wurde bei dieser Theorie stillschweigend angenommen, daß alle Oszillatoren harmonisch sind, was aber in Wirklichkeit nicht zutrifft. Es war Debye [2]), der als erster

[1]) J. Frenkel, Wellenmechanik. S. 107 (russ. Ausgabe), 1934. — [2]) P. Debye, Vorträge über die kinetische Theorie der Materie. Göttingen 1913.

darauf hingewiesen hat, daß die wirklichen Atomschwingungen nicht als harmonische betrachtet werden können und daß bei steigender Temperatur, d. h. bei wachsender Schwingungsenergie, der zeitliche Mittelwert der Atomentfernung immer mehr vergrößert wird, was seinerseits die Wärmeausdehnung bedingt. Das Nichtberücksichtigen dieser Tatsache in der oben erwähnten Theorie führt eben dazu, daß sie über das Schmelzen kein Wort zu sagen vermag. Unsere Aufgabe wäre nun, um zu einer strengeren Theorie zu kommen, die Anharmonizität der Schwingungen zu berücksichtigen. Um über die Art des anharmonischen Oszillators etwas aussagen zu können, müssen wir von den Bornschen Gitterkräften ausgehen: Die Kraft ist gleich dem Gradient des Potentials

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \sum_{l} \sum_{kk'} \varphi_{kk'}(r^l_{kk'}) = -\frac{A_M}{R} + \frac{B}{R^n}, \\ K^l_{kx} &= \sum_{l} \sum_{k'} \sum_{y} (\varphi^{(l-l')}_{kk'})_{xy} u^{-l'}_{k'y} = \frac{A_M}{R^2} - \frac{Bn}{R^{n+1}}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Für den Fall, daß $K^l_{kx} = 0$ ist, d. h. in der Gleichgewichtslage wird

$$\varphi'_0 = \frac{A_M}{R^2} - \frac{Bn}{R^{n+1}} = 0. \tag{6}$$

Wenn wir mit r die Entfernung von der Gleichgewichtslage bezeichnen, so ist

$$R = R_0 + r$$

und die Gleichung wird

$$K^l_{kx} = \frac{A_M}{R_0^2}\left(1 + \frac{r}{R}\right)^{-2} - \frac{Bn}{R_0^{n+1}}\left(1 + \frac{r}{R_0}\right)^{-(n+1)}$$

Da vor den Klammern jetzt R_0 steht, dürfen wir die Gleichung (6) anwenden:

$$K^l_{kx} = \frac{A_M}{R_0^2}\left[\left(1 + \frac{r}{R_0}\right)^{-2} - \left(1 + \frac{r}{R_0}\right)^{-(n+1)}\right]. \tag{7}$$

Wir entwickeln die entsprechenden Reihen für die Klammerausdrücke und da die Reihe sehr stark konvergiert, so begnügen wir uns mit den ersten Gliedern

$$K^l_{kx} = \frac{A_M}{R_0^2}(n-1)\frac{r}{R_0} - \frac{A_M}{2R_0^2}(n^2 + 3n - 4)\left(\frac{r}{R_0}\right)^2.$$

Diese Gleichung entspricht einer Bewegungsgleichung eines schwach anharmonisch ausgeprägten Oszillators

$$\ddot{x}\, m = -K^l_{kx} = -m\omega_0^2 x + \beta x^2 m,$$

wo x eine Elongation bedeutet und $x = r$

$$2\pi\nu_m = \omega_0 = \sqrt{\frac{A_M (n-1)}{m R_0^5}}, \quad \beta = \frac{A_M}{m 2 R_0^4} (n^2 + 3n - 4) \tag{8}$$

sind.

Da $\beta x < \omega_0^2$ ist, kann man die Frequenz ω_0 und Elongation x in Reihen nach den Potenzen von β zerlegen und so lautet die Lösung mit einer Genauigkeit bis auf die Glieder in der zweiten Potenz von β:

$$x = x_0 \left[\cos \omega_0 t + \frac{x_0 \beta}{2\omega_0^2} - \frac{x_0 \beta}{6\omega_0^2} \cos 2\omega_0 t\right].$$

Wir werden auch in unseren weiteren Rechnungen alle Glieder mit β^2 vernachlässigen. Aus der Gleichung folgt, daß zu der harmonischen Schwingung mit der Frequenz ω_0 noch der erste Oberton hinzukommt, und daß außerdem noch eine ständige Verschiebung des Schwingungsmittelpunktes um

$$\Delta R = \frac{x_0^2 \beta}{2\omega_0^2} = \frac{x_0^2 (n+4)}{4 R_0} \tag{9}$$

erfolgt. Wenn wir die Randbedingungen vernachlässigen, d. h. unabhängig vom Außendruck annehmen, so ist der lineare Ausdehnungskoeffizient α

$$\alpha = \frac{\Delta R}{R} = \frac{x_0^2 (n+4)}{4 R_0 \cdot R}. \tag{10}$$

x_0 läßt sich berechnen aus der Bedingung, daß

$$\left.\begin{aligned} E_g = E + E_p = \int_0^{x_0} K_{kx}^l \, \mathrm{d}x = \frac{A_M x_0^2 (n-1)}{2 R_0^5}, \\ \text{wo } E_p \text{ potentielle Energie} \\ E_p = \int_0^{\Delta R} K_{kx}^l \, \mathrm{d}x = \frac{A_M \Delta R^2 (n-1)}{2 R_0^5} \quad \text{und} \quad \alpha \sim \frac{(n+4) R_0 E_g}{2 (n-1) A_M} \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

sind. Zu der oben ausgeführten Berechnung muß man jedoch folgendes bemerken: Sowohl r_m, welches dem kürzesten Atomabstand und somit der Maximalfrequenz von Debye entspricht, als auch K_{kx}^l hängen nicht von der Richtung im Kristall ab, sie haben also nur für kubische Kristalle Gültigkeit. Der Grund ist darin zu suchen, daß in dem Potential q nicht die Anisotropie der Kristalle berücksichtigt wird, wir können sie jedoch so in unsere Rechnung einbringen, daß wir entweder R_0 (die Atome werden dann keine kugelförmige Gestalt haben) oder A_M als Funktion der Richtung im Kristall auffassen.

Unsere nächste Aufgabe wird sein, die Quantelung eines schwach anharmonisch ausgeprägten Oszillators durchzuführen. Die gewöhnliche Quantelung der Korpuskularvorgänge erfolgt mit Hilfe der Schrödingerschen Wellengleichung. Die Hamiltonsche Funktion für ein System mit einem Freiheitsgrad ist

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega_0^2 x^2 + \frac{1}{3}\beta x^3 m. \tag{12}$$

und die Gleichung der Eigenfunktionen des Operators der Energie wird

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^1} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - \tfrac{1}{2} m\omega_0^2 x^1 - \tfrac{1}{3}\beta m x^2)\psi = 0$$

sein.

Wir können diese Gleichung unter Benutzung der Störungswirkungstheorie auflösen, da uns ja die Eigenfunktionen der ungestörten Funktion bekannt sind. Die Matrixelemente des gestörten Operators $U = z^3$ sind

$$(n|U|n') = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n^0 z^3 \psi_{n'}^0 \cdot \mathrm{d}z,$$

$$z = \sqrt{\frac{2\pi m\omega_0}{h}} \cdot x.$$

Das diagonale Element der Matrix U ist gleich Null und der angenäherte Wert der Eigenfunktion wird

$$\psi_n = \psi_n^0 + \gamma\psi' n, \qquad \text{wo} \qquad \gamma = \frac{1}{18} \cdot \frac{h\beta^2}{\pi m\omega^5}.$$

Für ψ_n' werden nur vier Glieder nicht Null, und der endgültige angenäherte Wert für E lautet:

$$E = E^0 + \gamma E'' = (n + \tfrac{1}{2}) - \tfrac{15}{4}(n^2 + n + \tfrac{11}{30})\gamma, \tag{13}$$

wo E'' die Verbesserung des Energiewertes in zweiter Annäherung ist. Die Lösung führt, was manchmal bei der Anwendung der Störungswirkungstheorie geschieht, jedoch zu einer divergierenden Reihe und entspricht keinem stationären Zustand, was in unserem Falle ihre Anwendung vollkommen ausschließt. Eine Folgerung ist jedoch nicht uninteressant, und zwar daß n nicht groß werden kann, sondern nur einige kleine Werte annehmen darf.

Um eine Lösung zu erhalten, werden wir versuchen, die Eigenfunktion in vollkommener Analogie, wie es im Falle des harmonischen Oszillators geschieht, zu finden:

Die assymptotische Lösung wird sein

$$\psi = v(x)\, e^{-\frac{1}{2} C x^2 - \frac{1}{3} D \beta x^3}, \quad C = \frac{\pi \omega 2m}{h}, \quad D = \frac{1}{3} \frac{m}{h \nu_m};$$

alle Glieder mit β^2 in Übereinstimmung mit dem oben gesagten werden vernachlässigt. Für $v(x)$ haben wir dann

$$\frac{\mathrm{d}^2 v(x)}{\mathrm{d}x^2} - 2[C x + D\beta x^2] \frac{\mathrm{d}v(x)}{\mathrm{d}x} + [B - C - 2D\beta x]\, v = 0,$$

$$B = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot E.$$

Diese Gleichung, die sich von der entsprechenden Gleichung für den Fall des harmonischen Oszillators nur durch zwei noch hinzugefügte Glieder unterscheidet, integrieren wir durch eine Potenzreihe

$$v(x) = \sum_k a_k x^k.$$

Die Rekurentenformel wird dreigliedrig sein, im Gegensatz zu der zweigliedrigen im Falle des harmonischen Oszillators. Damit die Lösung endlich wird, müssen wir die Reihe bei einem Glied $a_k = a_n$ abbrechen und wir erhalten die folgenden drei Grenzbedingungen:

$$\left.\begin{array}{rrrrr}
\text{I.} & & & -2D(n+1)\beta a_n & = 0 \\
\text{II.} & & +[B - C(2n+1)]\, a_n & -2D(n)\beta a_{n-1} & = 0 \\
\text{III.} & & +[B - C(2n-1)]\, a_{n-1} & -2D(n-1)\beta a_{n-2} & = 0 \\
\text{IV.} & n(n-1)\, a_n + & [B - C(2n-3)]\, a_{n-2} & -2D(n-2)\beta a_{n-3} & = 0 \\
 & \vdots & \vdots & \vdots & \\
 & 3 \cdot 4\, a_4 + & [B - 5C]\, a_2 & -2D \cdot & 2\beta a_1 = 0 \\
 & 2 \cdot 3\, a_3 + & [B - 3C]\, a_1 & -2D \cdot & 1\beta a_0 = 0 \\
 & 1 \cdot 2\, a_2 + & [B - 1C]\, a_0 & = 0 &
\end{array}\right\} \quad (14)$$

Bei der ersten Bedingung können nur zwei Möglichkeiten eintreten: Erstens $a_n = 0$ und zweitens $a_n = \beta F$, denn dann wird das ganze Glied wegen β^2 dermaßen klein, daß es vollkommen vernachlässigt werden darf, jedoch muß dann F keineswegs eine Funktion von β sein. Die erste Lösung führt zu dem Resultat, daß $a_n = 0$, $a_{n-1} = 0$, $a_{n-2} = 0$ usw. bis alle Glieder der Reihe Null werden. Also müssen wir diese Annahme verwerfen.

Die zweite Annahme mit der Bedingung $F \neq f(\beta)$ fordert, wenn wir noch für a_n die zweite Grenzbedingung

$$a_n = \beta F = \beta \cdot \frac{D n a_{n-1}}{[B - C(2n+1)]}, \qquad F \neq f(\beta)$$

benutzen, daß (da B und C keine Funktionen von β sind)

$$a_{n-1} \neq f(\beta).$$

Diese Bedingung wird, wie man leicht aus den Gleichungen (14) ersehen kann, nur dann erfüllt, wenn

$$1.\ a_n = a_0 \quad \text{oder} \quad 2.\ a_n = a_1.$$

Diese beiden Lösungen bestimmen die Eigenwerte der Energie E:

$$1.\ (B-C)\,a_0 = 0, \qquad 2.\ (B-C)\,a_0 = 0,$$
$$(B-C) = 0, \qquad (B-3C)\,a_1 - 2D\beta a_0 = 0.$$
$$E = \frac{h\nu}{2},$$

Bei der zweiten Lösung ergeben sich zwei Möglichkeiten:

$$a_0 = 0 \quad \text{und} \quad a_0 \neq 0.$$

In dem Fall $a_0 = 0$ folgt

$$(B-3C)\,a_1 = 0, \qquad (B-3C) = 0, \qquad E = 3 \cdot \frac{h\nu}{2}.$$

Die entgegengesetzte Annahme $a_0 \neq 0$ führt zu

$$(B-C) = 0,$$
$$E = \frac{h\nu}{2}, \qquad a_1 = -\frac{D\beta}{C}\,a_0 = -\frac{\beta}{3\omega^2}\,a_0.$$

Dies Ergebnis, daß die Energie eines schwach anharmonisch ausgeprägten Oszillators nur die Werte $h\nu/2$ und $3\,h\nu/2$ annehmen darf, bedeutet nichts anderes, als eine Bedingung, daß für so eine Art von Oszillatoren, wo die Zentralkraft ungefähr durch die von Born benutzte Form wiedergegeben wird, die Fermi-Diracsche Statistik zu benutzen ist. Wenn wir $h\nu/2$ als die Nullpunktenergie des entsprechenden Oszillators betrachten, so würde dann die Grundlage der Fermi-Diracschen Statistik, nämlich das Pauli-Verbot befolgt. Tatsächlich kann dann jede Zelle oder jeder Oszillator durch nicht mehr als ein Phonon besetzt werden.

In vollkommener Analogie mit oben angeführter Überlegung erhalten wir eine Funktion, die der Debyeschen ähnlich sieht, die sich jedoch von ihr noch durch ein Glied E_0 gleich der Nullpunktenergie unterscheidet:

$$E = \int_0^{\nu_m} \frac{Q_\nu h\,d\nu}{e^{B+h\nu/kT}+1} + E_0 = \frac{9N}{\nu_m^3}\int_0^{\nu_m} \frac{\nu^3 h\,d\nu}{e^{B+h\nu/kT}+1} + E_0. \qquad (15)$$

Daß das Integral nur bis r_m zu nehmen sei, ist von großer Wichtigkeit, denn in Verbindung mit dem Paulischen Verbot bedeutet das, daß der Körper eine bestimmte Energiekapazität hat, wo E seinen maximalen Wert annimmt, den es nicht, ohne dabei seinen Integrationsbereich, d. h. r_m zu ändern, übersteigen kann.

Da r_m von der Struktur, oder was dementsprechend ist, von der Gitterenergie abhängt, so würde das bedeuten, daß bei einer gewissen streng definierbaren Temperatur eine Zerstörung der ursprünglichen Struktur und Umwandlung in eine andere mit größerem r_m erfolgen muß. Dieser Punkt wird eben einem Schmelzpunkt entsprechen. Als ein sehr befriedigender Erfolg der entwickelten Theorie kann hervorgehoben werden, daß wir von statistischen Überlegungen ausgehend zu der Vorstellung eines festdefinierten Schmelzpunktes gelangen. Als weitere Folgerungen ergeben sich:

Die Voraussetzung, daß die Änderung des maximalen Energiewertes durch Vergrößern des Integrationsbereiches durch das Verschieben der oberen Grenze r_m geschieht, führt zu einer Vorstellung, daß nicht in jedem Falle eine richtige Schmelzung oder Umwandlung in eine Flüssigkeit geschieht. Wie man aus der Gleichung (8) ersieht, ist r_m eine Funktion der Struktur. Jeder Struktur entspricht eine bestimmte Gitterenergie. Es liegt ohne Zweifel an der Atomeigenschaft, daß diese oder jene Elemente oder Verbindungen eine bestimmte Struktur bevorzugen. In seiner Arbeit weist Hund[1]) darauf hin, daß sich das Minimum der potentiellen Energie für verschiedene Strukturen als eine von dem Exponenten n des Abstoßungsgliedes abhängige Funktion darstellen läßt. Die Unterschiede der Gitterenergien verschiedener Strukturen sind ziemlich gering, und so wäre zu erwarten, daß ein Körper anstatt zu schmelzen eine andere Struktur annimmt, die sonst einer kleinen Gitterenergie, also einer größeren potentiellen Energie als der ursprünglichen, entspräche, jedoch eine größere Gitterenergie als die des flüssigen Zustandes hätte (siehe Fig. 1).

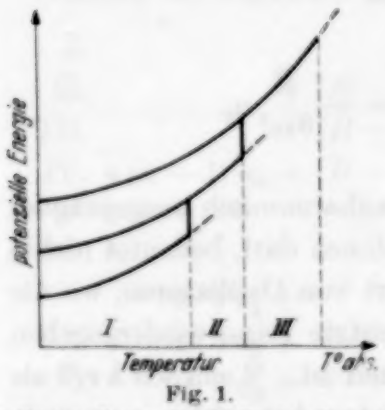


Fig. 1.
I Fester Zustand. II Fester Zustand (polymorphe Umwandlung). III Flüssiger Zustand.

Eine solche Erscheinung, daß bei manchen Körpern andere feste Phasen auftreten und daß die Umwandlung bei einer bestimmten Tem-

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **34**, 833, 1925; **94**, 1, 1935.

peratur erfolgt, ist uns unter dem Namen polymorphe Umwandlung gut bekannt.

Im Gegensatz zum vorherigen ist anzunehmen, daß es auch Körper geben muß, die nur ein einziges ν_m annehmen und so direkt in den gasförmigen Zustand übergehen können, d. h. sublimieren.

Wenn wir den Verlauf der Kurven genau betrachten, so wird uns klar, daß der Körper im polymorphen oder flüssigen Zustand (amorphe Körper) auch in dem Temperaturgebiet, wo die erste Phase schon existenzfähig ist, vorhanden sein kann. Dieser Zustand würde bloß nicht dem Minimum der potentiellen Energie entsprechen, d. h. er würde bei Unterkühlung metastabil sein. Der umgekehrte Vorgang — Überhitzung — ist auch möglich; jedoch ist die Wahrscheinlichkeit hierfür viel geringer als im vorherigen Fall, denn dann muß die statistische Verteilung überschritten werden.

Der maximale Wert von E läßt sich leicht erreichen, denn die Bedingung dafür ist, daß alle Zellen außer einer in jedem Frequenzintervall durch die Phonone besetzt werden:

$$E_m = \int_0^{\nu_m} (Q_k - 1)\, h\, \nu\, \mathrm{d}\, \nu + E_0 = \int_0^{\nu_m} \left(\frac{9\, N\, \nu^2}{\nu_m^3} - 1\right) h\, \nu\, \mathrm{d}\, \nu + \int_0^{\nu_m} Q_k \frac{h\, \nu}{2}\, \mathrm{d}\, \nu,$$

$$E_m = \frac{27}{8}\, N\, h\, \nu_m - \frac{h\, \nu_m^2}{2}. \tag{16}$$

Da E_m einen konstanten, von der Temperatur unabhängigen Wert hat, folgt daraus, daß die erste Ableitung nach T gleich 0 wird, d. h. daß die spezifische Wärme bei konstantem Volumen im Schmelzpunkt gleich Null wird und die Aufnahme der Energie durch den Körper bei konstanter Temperatur auf Kosten der Volumenänderung und Strukturumwandlung geschieht. Die Temperatur kann nur dann weiter steigen, wenn der Übergang sich vollzogen hat. Die latente Schmelzwärme würde dann der Differenz des Gesamtenergiegehalts[1]) gleich sein.

$$\lambda = E_0'' - E_0 = \frac{9\, N}{\nu_m'^3} \int_0^{\nu_m'} \frac{h\, \nu'^3\, \mathrm{d}\, \nu'}{e^{R' + h\nu'/kT} + 1} + \frac{9\, N\, h\, \nu_m'}{8} - \frac{27\, N\, h\, \nu_m}{8}$$

$$+ \frac{A'\,(n'-1)\,\alpha'^2\, R'^2}{2\, R_0'^3} - \frac{A\,(n-1)\,\alpha^2\, R^2}{2\, R_0^3}$$

[1]) Es ist indes nicht zu übersehen, daß in diese Differenz auch der Unterschied der Nullpunktenergien E_0 und E_0'' der beiden Aggregatzustände einbezogen werden muß; da wir als einfachsten Fall den des einatomigen kubischen Gitters betrachten, berücksichtigen wir nicht die Rotationsenergie.

Die mit ′ bezeichneten Werte entsprechen dem flüssigen Zustand. Eucken wendete die Debyeschen Vorstellungen auf Flüssigkeiten an. Er entwickelte[1]) eine entsprechende Theorie, wo er die Grenzfrequenz ν_m als stark von der Temperatur abhängig annahm. Im Hinblick auf die Wärmebewegung in Flüssigkeiten und deren Struktur ist auf Grund der neuesten Untersuchungen (Debye und Mitarbeiter, Stewart u. a.) nicht daran zu zweifeln, daß die Flüssigkeiten den Kristallen näher kommen als den Gasen.

Um jedoch den Wert von E für beliebige Temperaturen berechnen zu können, müssen wir den Wert für c^B, nach der Sommerfeldschen Bezeichnung $1/A$, vorerst angeben. Eine zweite Gleichung, wie in der Fermi-Diracschen Statistik, steht uns in dieser Fermi-Debyeschen Statistik nicht zur Verfügung. Ganz allgemein können wir natürlich annehmen, daß A genau wie in der bekannten ersten Statistik eine Funktion der Temperatur, der Anzahl der Atome, des Gesamtvolumens und des Molekulargewichts sei. Die beiden oben angeführten Statistiken unterscheiden sich jedoch dadurch, daß in der ersten, mit einer Temperaturänderung das Umverteilen der Teilchen über verschiedene Energieniveaus (Zellen) geschieht, während in unserem Falle mit der Änderung der Temperatur das Besetzen der noch freien Zellen erfolgt. Wenn wir in der Sphäre k des Impulsraumes, die insgesamt Q_k Zellen (Oszillatoren im Frequenzintervall von ν bis $\nu + \mathrm{d}\nu$) enthält, mit Z_{1k} die Anzahl der besetzten Zellen und mit Z_{0k} die Anzahl der unbesetzten Zellen bezeichnen, so würde A in folgender Beziehung von diesen stehen:

$$A = \frac{Z_{1k}}{Z_{0k}} e^{h\nu_k / kT}. \tag{17}$$

Wie oben erwähnt, muß bei der Fermi-Debyeschen Statistik das Verhältnis $Z_{1k}:Z_{0k}$, zum Unterschied von der Fermi-Diracschen Statistik bei beliebigem ν stets anwachsen, woraus zu entnehmen ist, daß A im Falle der Fermi-Debyeschen Statistik mit der Temperatur anwächst. Da das bekannte Fermische Integral nur für kleines oder großes A zu lösen ist, müssen wir uns auf die Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes oder des Schmelzpunktes beschränken. Für kleines A und großes x_m verwandelt sich der Ausdruck für E in

$$E = \frac{9\,RTA}{x_m^3} \int_0^{x_m} x^3 e^{-x}\,\mathrm{d}x + \frac{9}{8} N h \nu_m. \tag{18}$$

[1]) A. Eucken, Sitzungsber. d. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1914, S. 682; ferner H. Tetrode, Phys. ZS. **14**, 212, 1914.

Die erste Ableitung nach T ist dann

$$C_v = \frac{36\,R}{x_m^3}\left[A - \frac{\mathrm{d}\,A}{\mathrm{d}\,x}\,\frac{x_m}{4}\right]\int_0^{x_m} x^3\,e^{-x}\,\mathrm{d}\,x. \tag{19}$$

Diese Gleichung stellt bei tiefen Temperaturen das seit langem bewährte T^3-Gesetz von Debye dar, und erlaubt uns außerdem die geringen Abweichungen von diesem Gesetz zu erklären. Da die experimentellen Werte meist über den berechneten Werten liegen[1]), so kann man für die Funktion

$$f(T) = \left[A + \frac{\mathrm{d}\,A}{\mathrm{d}\,T}\cdot\frac{T}{4}\right]$$

eine ganz einfache angenäherte Beziehung wählen

$$f(T) = 1 + \delta\,T, \quad \delta < 1.$$

Die ganz allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung wird sein

$$A = \frac{4}{T^4}\int T^3 f(T)\,\mathrm{d}\,T,$$

oder bei der oben gewählten Funktion für $f(T)$ ist

$$A = 1 + \tfrac{4}{5}\,\delta\,T, \tag{20}$$

daraus folgt, daß bei $T = 0$ A gleich 1 wird.

Bei hohen Temperaturen wird A dagegen groß und $x_m < 1$ sein. Der maximale Wert für A, der bei der Schmelztemperatur erreicht wird, läßt sich aus der Gleichung (17) berechnen, denn das Verhältnis $Z_{1\,k} : Z_{0\,k}$ wird dann zu $(Q-1):1$ oder

$$A_s = (Q_k - 1)\,e^{h\,\nu_k/k\,T_s}.$$

Für die äußerste Impulssphäre, die der Grenzfrequenz ν_m entspricht, wird

$$A_s = \frac{9\,N}{\nu_m}\,e^{s/T_s} \simeq 10^{10}, \tag{21}$$

wo T_s die Schmelztemperatur ist. Daß A in der Nähe des Schmelzpunktes einen großen Wert annimmt, entspricht dem Eintreten eines besonderen Zustandes wo alle Zellen ausgefüllt sind und den man in Analogie zu der Fermi-Diracschen Statistik (wo A auch groß wird) als einen entarteten Zustand bezeichnen kann. Da die beiden Statistiken ver-

[1]) K. Honnefelder, ZS. f. phys. Chem. (B) **21**, 53, 1933.

schiedene Integrationsgrenzen haben, werden die Ausdrücke für A und C_v sich voneinander unterscheiden und für unseren Fall ($x_m < 1$) wird

$$E = \frac{9RT}{x_m^3}\int_0^{x_m} x^3\left(1-\frac{e^x}{A}\right)\mathrm{d}x = \frac{9R\Theta}{4} - \frac{9R}{x_m^3 A}\int_0^{x_m} x^3 e^x\,\mathrm{d}x + E_0 \qquad (22)$$

und die erste Ableitung nach T

$$C_v = \frac{9RT}{x_m^3}\cdot\frac{1}{A^2}\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}T}\int_0^{x_m} x^3 e^x\,\mathrm{d}x + \frac{9Rx_m e^x}{A} - \frac{36R}{x^3 A}\int_0^{x_m} x^3 e^x\,\mathrm{d}x. \qquad (23)$$

Den Verlauf der spezifischen Wärme in der Nähe des Schmelzpunktes kann man, da es wenig zuverlässige Messungen der zur Umrechnung von C_p auf C_v notwendigen Kompressibialitäten bei hohen Temperaturen gibt, mit genügender Genauigkeit, durch die z. B. von Born[1]) und anderen aufgestellte Beziehung

$$C_v = 3R(1+\alpha T)$$

wiedergeben.

Wir erhalten dann eine Bernouillesche Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}x} + A\left[\frac{4}{x_m} - \frac{x_m^3 e^{x_m}}{\int x^3 e^x\,\mathrm{d}x}\right] = -\frac{A^2 x_m^3}{3}\cdot\frac{\left(1+\frac{\alpha\Theta}{x_m}\right)}{\int x^3 e^x\,\mathrm{d}x},$$

deren Lösung sein wird:

$$A = \frac{\int_0^{x_m} x^3 e^x\,\mathrm{d}x}{x_m^3\left[C - \frac{T}{3\Theta} - \frac{\alpha T^2}{6\Theta}\right]}$$

$$= \frac{\frac{1}{4}+\frac{1}{5}x_m+\frac{1}{6\cdot 2!}x_m^2+\frac{1}{7\cdot 3!}x_m^3+\cdots}{\frac{r_m}{9Ne^{x_m}}\left[\frac{1}{4}+\frac{1}{5}x_m+\frac{1}{6\cdot 2!}x_m^2+\cdots\right]+\frac{T_s-T}{3\Theta}+\alpha\left(\frac{T_s-T}{6\Theta}\right)^2}. \qquad (24)$$

[1]) Vgl. etwa M. Born u. F. Brody, ZS. f. Phys. **6**, 132, 1921; E. Schrödinger, ebenda **11**, 170, 1922; H. Thirring, Phys. ZS. **14**, 867, 1913; **15**, 180, 1914.

Diese Gleichung behält natürlich nur für großes A ihre Gültigkeit. Für ganz großes A und sehr kleines x_m kann man für A einen einfacheren Ausdruck gebrauchen:

$$A = \frac{3}{4} \cdot \frac{\Theta}{T_s - T}. \tag{25}$$

Das bedeutet, daß der „entartete" Zustand erst ganz in der Nähe des Schmelzpunktes eintritt.

Als guten Erfolg der Anwendung in der Debyeschen Theorie der Fermischen Statistik ist anzusehen, daß dadurch der Anstieg bei hohen Temperaturen der spezifischen Wärme über den Dulong-Petitschen Wert hinaus keine andere Annahme, die über den Rahmen der Debyeschen Theorie hinausgeht, notwendig macht.

Bei der Beziehung (21) ist noch darauf hinzuweisen, daß wie vordem erwähnt, A eine Funktion von N, T, M, V und ν_m sein soll. Die Gleichung (21) gibt uns die Beziehung zwischen A und ν_m, also muß ν_m eine Funktion von N, T, M und V sein. Eine solche Beziehung ist uns als die Lindemannsche Gleichung bekannt. Wenn wir die beiden Gleichungen nebeneinander schreiben und noch dazu berücksichtigen, daß e^{x_m} bei kleinem x_m ungefähr den Wert 1 hat, so folgt, daß A tatsächlich eine Funktion der oben angegebenen Größen ist:

$$\nu_m = \frac{9N}{A_s} e^{x_s}, \qquad \nu_m = \text{Konst}^{1}) \sqrt{\frac{T_s}{m V^{2/3}}},$$

$$A_s = \frac{9 N e^{x_s}}{\text{Konst}} \sqrt{\frac{m V^{2/3}}{T_s}}. \tag{26}$$

Daraus folgt, daß solange nicht eine genauere Abhängigkeit für A von der Temperatur bekannt ist, die uns dann den genauen Wert für die Schmelztemperatur angibt, wir uns mit der Lindemannschen Gleichung begnügen können, deren empirische Gültigkeit seit langem bekannt ist, deren strengere theoretische Ableitung jedoch fehlte.

Für zwei verschiedene Körper wird das Verhältnis von A_s zu A_s' laut (21) gleich

$$\frac{A_s}{A_s'} = \frac{\nu_m'}{\nu_m} e^{x_s - x_s'}. \tag{27}$$

Wenn wir noch die Gleichung (8) für ν_m anwenden

$$\nu_m = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{A_M (n-1)}{R_0^3 m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{U n}{m N R_0^2}}, \tag{8}$$

[1]) Diese Konstante ist jedoch von der Kristallstruktur abhängig.

wo U die Gitterenergie ist, so verwandelt sich (27) in

$$\frac{A_s}{A_s'} = e^{x_s - x_s'} \sqrt{\frac{A_M (n-1)\, m'\, R_0'^3}{A_M' (n'-1)\, m\, R_0^3}} = e^{x_s - x_s'} \sqrt{\frac{U\, n\, m'\, R_0'^2}{U'\, n'\, m\, R_0^2}}. \quad (28)$$

Jetzt setzen wir für A die Gleichung (26) ein und erhalten eine einfachere Beziehung als die Lindemannsche für die Schmelztemperatur, worin jedoch r_m nicht mehr vorkommt.

$$\frac{T_s}{T_s'} = \frac{A_M (n-1)}{A_m' (n'-1)} \cdot \frac{R_0'}{R_0} = \frac{U\, n}{U'\, n'}. \quad (29)$$

Daraus läßt sich eine ursprüngliche Beziehung für T_s ableiten:

$$T_s = C' \frac{A_M (n-1)}{R_0} = C\, U\, n,$$

wo die Werte für die Konstanten C' und C sich für ein Beispiel berechnen lassen. Diese Gleichung gibt uns die bekannte Tatsache wieder, daß die

Tabelle 1. Nachprüfen der Gleichung $T_s = C' \frac{A_M (n-1)}{R_0}$ unter Benutzung für X_0 (Kompressibilität) des Wertes: $\frac{1}{X_0} = \frac{A_M (n-1)}{9\, R_0^4}$

$$\frac{T_s X_0}{R_0^3} = \text{Konst}$$

Element	Struktur	R in Å	R^3 in Å^3	$X_0 \cdot 10^6 \frac{\text{cm}^2}{\text{kg}}$	T_s^0	Konst 10^{-20}
A C	A 1 (Cu) Typ	1,43	2,9242	1,2	933	3,8
Ag	„	1,44	2,9860	0,9	1233,5	3,7
Au	„	1,44	2,9860	0,8	1336	3,6
Cu	„	1,28	2,0971	0,6	1356	3,9
Ni	„	1,24	1,9066	0,42	1725	3,8
Pb	„	1,74	5,2680	3,2	600	3,6
Pd	„	1,37	2,5713	0,5	1826	3,6
Pt	„	1,38	2,6281	0,5	2044	3,9
W	A 2 (W) Typ	1,37	2,5713	0,35	3663	5,0
V	„	1,32	2,300	0,6	1988	5,2
Mo	„	1,36	2,5155	0,4	3300	5,2
Ta	„	1,42	2,8633	0,5	2873	5,0

Nachprüfen der Gleichung $\frac{T_s}{U n} = \text{Konst}$

Element	T_s	$U \frac{\text{erg}}{\text{Mol}}$	n	Konst
Cu	1356	10,69	11,73	10,8
Ag	1233,5	10,17	10,50	11,5

Schmelztemperaturen den Gitterenergien proportional sind, und erklärt uns auch noch, warum (falls die Abstoßungsexponenten n verschieden sind) manchmal Abweichungen von dieser Proportionalität beobachtet werden.

In dem Falle einer bestimmten Struktur wird die Schmelztemperatur nur von n und R_0 abhängen. Der Abstoßungsexponent n läßt sich aus der Kompressibilität berechnen und somit kann die Gleichung (30) überprüft werden.

In der Tabelle 1 sind die berechneten und beobachteten Werte in guter Übereinstimmung für einige kubische Kristalle angeführt.

Am Ende sei darauf hingewiesen, daß die Anwendung der Fermi-Debyeschen Statistik auf die Debyesche Theorie diese Theorie in besseren Einklang mit der Erfahrung zu bringen erlaubt und weitere Entwicklungsmöglichkeiten dieser Theorie bedingt.

Zum Schluß möchte ich dem Direktor des Instituts, dem Mitglied der Akademie der Wissenschaften der UdSSR., Prof. Dr. W. A. Kistiakowsky, und dem Leiter der Abteilung, Prof. Dr. P. A. Rehbinder, meinen herzlichen Dank dafür aussprechen, daß durch ihre freundliche Unterstützung die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht wurde.

Moskau, KEJN. d. Akad. d. Wiss. d. UdSSR., den 25. September 1935.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Zur Deutung der Elektronenstoßversuche an CO und Konsequenzen bezüglich der Bindungsenergiewerte C—C und H—C auf Grund der Annahme: D (CO) = 6,9 Volt.

Von **R. Schmid** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Januar 1936.)

Es wird gezeigt, daß die experimentell gefundenen kritischen Potentialwerte von CO sich verhältnismäßig genügend gut auf Grund der Annahme von D (CO) = 6,9 Volt — kürzlich vorgeschlagen von Schmid und Gerö — und mit Einbeziehung der berechneten Lage des ^5S-Terms des tetravalenten Kohlenstoffs erklären lassen. Da die aus experimentellen Daten berechnete Verdampfungswärme des festen Kohlenstoffs von 177 kcal mit Hilfe von D (CO) = 6,9 Volt dem Vorgange $C_{fest} \rightarrow C\ (^5S)$ zugeschrieben werden mag, können Werte für die Energie der C—C- und H—C-Bindungen abgeleitet werden, die mit denen, die auf thermochemischem Wege erhältlich sind, gut übereinstimmen. Auch die Möglichkeit der Dissoziation des CN-Moleküls in C (^5S) + N (^4S)-Atome wird wieder in den Vordergrund gerückt.

Lozier[1]) beobachtete die folgenden Potentiale der Stoßprodukte im Kohlenoxydgas: C + O^- bei 9,5 Volt, C^+ + O^- bei 20,9 Volt und C^+ + O bei 22,8 Volt. Ferner lieferten seine Versuche in reinem Sauerstoffgas Beweise dafür, daß die Bildung von O^--Ionen mit einer Elektronenaffinität von etwa 2,2 ± 0,2 Volt aus neutralen O-Atomen vonstatten geht; ferner lassen sich noch verschiedene Gründe anführen, die für O (^3P)-Terme als Ausgangsmaterial in dieser Ionenbildung sprechen und es war sehr wahrscheinlich, daß es sich in den Vorgängen C^+ + O^- bzw. C^+ + O um dieselbe Art von C^+-Ionen handelt. Mit anderen Worten, es sollten die Dissoziationsprodukte C + O (^3P) bei etwa 11,7 ± 0,2 Volt bzw. C^+ + O (^3P) bei 23,1 ± 0,2 Volt oder 22,8 Volt ihre Entstehungspotentialen haben. Die Natur des C- bzw. C^+-Terms blieb dabei noch unbestimmt.

Lozier versuchte natürlich, seine Ergebnisse auf Grund der damals fast allgemein angenommenen Dissoziationsenergie des CO: 9,6 ~ 9,8 Volt, zu deuten, konnte aber zu keinem befriedigenden Ergebnis gelangen. Da kürzlich für den Wert von D (CO) = 6,9 Volt verschiedentliche Beweise

[1]) W. W. Lozier, Phys. Ber. (2) **46**, 268, 1934.

angeführt worden sind — siehe die nachstehende Arbeit von Schmid und Gerö —, so erschien es zweckmäßig, eine Deutung auf dieser Grundlage zu versuchen.

Teil a der Fig. 1 stellt die Lagen der Dissoziationsprodukte von CO — vom Grundzustand $X\,^1\Sigma$ aus und unter Annahme von C (^3P) + O (^3P)

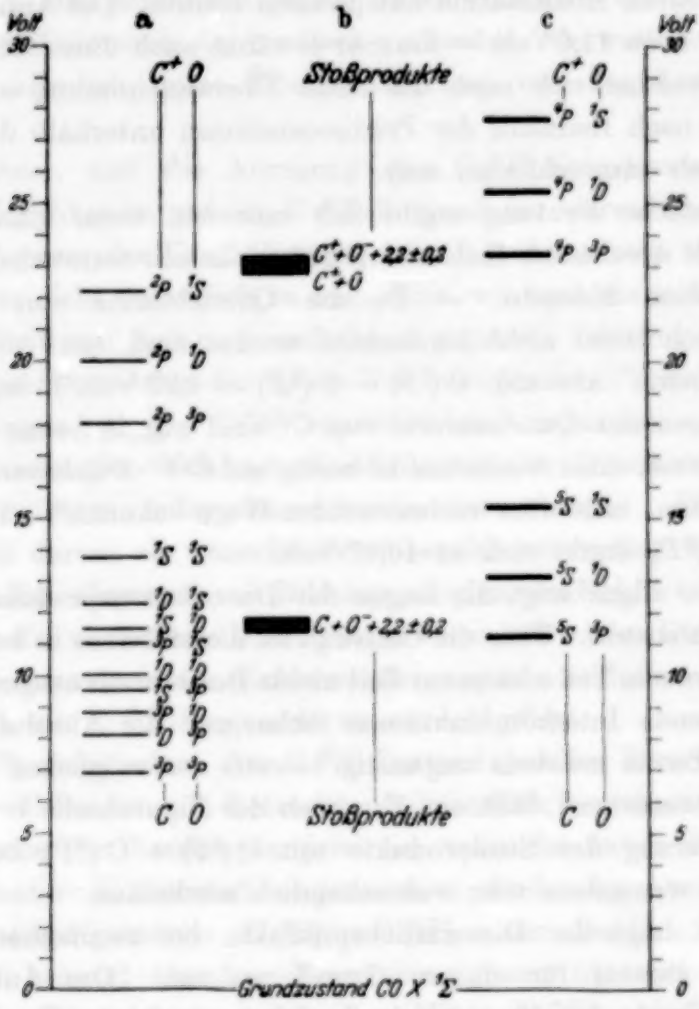


Fig. 1.

bei 6,9 Volt gerechnet — dar, und zwar diejenigen, die nur höchstens zweiwertige Kohlenstoffterme enthalten. Teil b zeigt die Lagen der Potentiale der Stoßprodukte von Lozier. Die von ihm angegebenen Fehlergrenzen sind hier durch Schraffieren markiert.

Man überzeugt sich leicht — durch stellenweises Verschieben der C + O-Terme nach oben —, daß eine wirklich einwandfreie Korrelation der Teile a und b sich weder auf Grund von C (^3P) + O (^3P) = 6,9 Volt, noch von 8,4 Volt oder 9,6 Volt usw. herbeiführen läßt. Denn in keinem

dieser Fälle befinden sich zwei O (^3P)-Terme in der gewünschten Höhe. Und wenn auch die Hypothese der Notwendigkeit von O (^3P)-Termen für O^--Bildung aufgegeben wäre, treten noch keine C—C^+-Termpaare in den gewünschten Lagen hervor, die aus der Reihe der übrigen Termkombinationen in dem Sinne hervorragen würden, der der zweifelsfrei spezifisch dissoziier- bzw. ionisierbaren Modifikation entsprechen könnte. Die Annahme C (^3P) + O (^3P) bei etwa 11,6 Volt — Lozier erwähnt auch diese Möglichkeit —, auf Grund welcher sich noch die beste Übereinstimmung erzielen läßt, dürfte heute nach Kenntnis der Prädissoziationen unterhalb dieser Grenze wohl sicherlich ausgeschlossen sein.

Eine einfache Deutung ergibt sich indessen, wenn man von Stoßprodukten mit divalentem Kohlenstoff auf solche mit tetravalenter Kohlenstoffmodifikation übergeht. — Da die Quintetterme von Kohlenstoff spektroskopisch leider nicht beobachtet worden sind, muß man sich mit dem berechneten Abstand C (^5S) — C (^3P) = 4,32 Volt[1]) begnügen. — Auch die Lagen der Quartetterme von C^+ sind nur in bezug auf gewisse C^{++}-Tripletterme, diese wiederum in bezug auf C^{+++}-Dubletterme auf teils experimentellem, teils aber rechnerischem Wege bekannt[2]). Der Abstand C^+ (^4P) — C (^3P) ergibt sich zu 16,47 Volt.

Teil c der Figur zeigt die Lagen der Dissoziationsprodukte mit vierwertigem Kohlenstoff. Über die Genauigkeit dieser Daten in bezug auf die Lagen der Terme in Teil a kann zur Zeit nichts Bestimmtes ausgesagt werden, da entsprechende Interkombinationen fehlen und die Absoluthöhen eben der tiefsten Terme meistens ungünstig betreffs der möglichen Fehler ausfallen. Dies bemerkend, läßt ein Vergleich der Figurenteile b und c doch die Identifizierung der Stoßprodukte mit C (^5S) + O (^3P) bzw. C^+ (^4P) + O (^3P) als wenigstens sehr wahrscheinlich erscheinen.

Auch die Lage der Dissoziationsprodukte bei zweifacher Ionisation liefert einen Beweis für unsere Grundannahme. Das Auftreten von C^{++}-Ionen[3]) wurde bei 50 ± 3 Volt in CO beobachtet. Der Grundterm von C^{++} ist ein ^1S-Term und befindet sich um 24,27 Volt höher als der C^+ (^2P)-Grundterm, dessen Höhe 11,22 Volt über dem C (^3P)-Grundterm beträgt. Man findet wieder, daß die Summe dieser Werte, zusammen mit der Dissoziationshöhe von CO (6,9 Volt oder jede andere Annahme bis auf 10 Volt) um etliche Volt niedriger als das beobachtete Entstehungspotential 50 ± 3 Volt sei: Eine einwandfreie Korrelation ist auf Grund der Terme

[1]) R. F. Bacher u. S. Goudsmit, Phys. Rev. (2) **46**, 948, 1934. — [2]) B. Edlén, ZS. f. Phys. **84**, 746, 1935. — [3]) E. Friedländer, H. Kallmann, W. Lasareff u. B. Rosen, ebenda **76**, 70, 1932.

des zweiwertigen Kohlenstoffs nicht zu finden. Dagegen kommt aber der Term C^{++} (^3P) — der der zweifachen Ionisation des vierwertigen Kohlenstoffs entspricht — um etwa 6,5 Volt über C^{++} (^1S) zu liegen. (Leider ist auch dieser Zahlenwert — aus dem bekannten Buche von Goudsmit und Bacher — nur rechnerisch ermittelbar, da entsprechende Interkombinationen fehlen.) Man erhält also: 6,9 + 11,22 + 24,27 + 6,5 = 48,9 Volt für die Höhe des Potentials der zweifach-ionisierten, vierwertigen Kohlenstoffatome, in ziemlich guter Übereinstimmung mit der beobachteten 50 ± 3 Volt.

Die Annahme, daß die Anregung des C (^3P)-Grundzustandes der zweiwertigen Modifikation auf den C (^5S)-Zustand der vierwertigen Modifikation zur Lockerung der C=O-Bindung führt[1]), scheint vom chemischen Standpunkte aus nicht unmöglich zu sein. Dies, wie auch die in der vorhergegangenen Arbeit von Schmid und Gerö gegebene Deutung der beobachteten Sublimationswärme des festen Kohlenstoffs von 177 kcal[2]) — die danach dem Vorgang $C_{fest} \rightarrow C\ (^5S)$ zugeschrieben werden soll —, läßt die Rolle der vierwertigen Kohlenstoffmodifikation in Dissoziations- und Sublimationsvorgängen entsprechenderweise hervortreten. Dies müßte schon eigentlich darum als wünschenswert bezeichnet werden, weil in verschiedentlichen Berechnungen von Bildungsenergien von Kohleverbindungen — obwohl hier die vierwertige Modifikation vorwaltet — der Dissoziations- bzw. Sublimationszustand des Kohlenstoffs meistens (stillschweigend oder offen) identisch mit C (^3P) angesetzt zu werden pflegt.

Lasareff[3]) zieht schon den C (^5S)-Zustand bei der Berechnung der Energie der C—C-Bindung in Betracht. Bekanntlich berechnet sich C—C als das halbfache der Verdampfungswärme, wenn im festen Kohlenstoff eben tetravalenter Kohlenstoff angenommen wird. Lasareff addiert zwar die Anregungsenergie C (^5S) — C (^3P) zur Sublimationswärme $C_{fest} \rightarrow C\ (^3P)$, benutzt aber zur Berechnung dieser letzteren den Wert 11 Volt als die Dissoziationsenergie des CO in C (^3P) + O (^3P)-Atome; in dieser Weise gelangt er natürlich zu einem sehr hohen Wert für C—C, nämlich 132 kcal; unter Verwendung des Wertes für $CO \rightarrow C\ (^3P) + O\ (^3P)$ — 6,9 Volt ergibt sich indessen 3,76 Volt ≈ 87 kcal für C—C.

Es ist nicht uninteressant, diesen Wert mit der — aus thermochemischen Daten berechneten — Energie der C—C-Bindungen in Paraffin-Kohlenwasserstoffen zu vergleichen. Pauling[4]) gibt dafür 3,65 Volt an. Kistia-

---

[1]) Vgl. Schlußbemerkung. — [2]) A. L. Marshall u. F. I. Norton, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 431, 1933. — [3]) W. Lasareff, Physica **2**, 737, 1935. — [4]) L. Pauling u. J. Sherman, Journ. Chem. Phys. **1**, 606, 1933.

kowsky und Gershinowitz[1]) erhielten ferner experimentell für die Energie der C—C-Bindung im Dicyan NC—CN etwa 77 kcal bzw. 3,34 Volt, einen Wert, der sich auch auf Grund der Beobachtungen über die photochemische Dissoziation des Dicyans gut interpretieren läßt. Man findet also

$$(C—C)_{fest} > (C—C)_{paraff} > (C—C)_{Dicyan},$$

eine Relation, die der chemischen Erfahrung vollkommen Rechnung trägt. Auch dies scheint unsere Auffassung, daß die von Marshall und Norton (l. c.) angegebene Sublimationswärme 177 kcal wirklich der Verdampfung von vierwertigem Kohlenstoff zugeschrieben werden muß, zu unterstützen. Mit der Annahme $(C—C)_{fest} = \frac{177 \text{ kcal}}{2}$ berechnet sich die Differenz $(C—C)_{fest} - (C—C)_{paraff}$ zu etwa 4,5 kcal, einem Wert, der mit der bekannten — ursprünglich von Fajans aufgestellten — Relation $(C—C)_{Diamant} - (C—C)_{aliph} = 4$ kcal also gut übereinstimmt.

Kistiakowsky und Gershinowitz benutzen die von ihnen auf thermischem Wege erhaltene Dissoziationswärme des Dicyans zur Berechnung der Bindungsenergie H—(CN) im Cyanwasserstoff und erhalten 94,5 kcal. Unter der Annahme, daß dies identisch mit der H—C- Bindungsenergie sei, versuchen sie (unter Anwendung der bekannten Wärmetönungen der Methan- bzw. Äthansynthese usw.) auch die Sublimationswärme des Kohlenstoffs bzw. die Energie der C—C-Bindung zu berechnen. Schlägt man die entgegengesetzte Richtung ein und substituiert 177 kcal an die Stelle der Sublimationswärme und 3,65 Volt = 84 kcal (Paulings Zahlenwert) an die Stelle der C—C-Bindungsenergie, so ermöglichen die von Kistiakowsky und Gershinowitz aufgestellten Kreisprozesse eine Berechnung des vier- bzw. sechsfachen Wertes der H—C-Bindungsenergie (über Zahlenangaben der Wärmetönungen, Dissoziationsenergie des Wasserstoffmoleküls siehe Kistiakowsky und Gershinowitz):

$$\begin{aligned} \text{a)}\quad C_{fest} + 2\,H_2 &= CH_4 + 18{,}5 \text{ kcal} \\ 4\,H &= 2\,H_2 + 205 \text{ kcal} \\ C_{gas} &= C_{fest} + 177 \text{ kcal} \\ \hline C_{gas} + 4\,H &= CH_4 + 400{,}5 \text{ kcal}; \end{aligned}$$

pro H—C-Bindung also 100,1 kcal.

[1]) S. B. Kistiakowsky u. H. Gershinowitz, Journ. Chem. Phys. 1, 432, 1933.

$$\begin{aligned} \text{b)}\quad 2\,C_{fest} + 3\,H_2 &= C_2H_6 + 23\ \text{kcal} \\ 6\,H &= 3\,H_2 + 308\ \text{kcal} \\ 2\,C_{gas} &= 2\,C_{fest} + 354\ \text{kcal} \\ C{-}C &= 2\,C_{gas} - 84\ \text{kcal} \\ \hline C{-}C + 6\,H &= C_2H_6 + 601\ \text{kcal}; \end{aligned}$$

pro H—C-Bindung also 100,2 kcal.

Daß beide Resultate sehr nahe dem von Pauling (l. c) angegebenen Wert für $(H{-}C)_{paraff} = 4{,}323$ Volt $= 99{,}5$ kcal ausfallen, zeigt wieder die Zulässigkeit unser Grundannahme. Den chemischen Erfahrungen entsprechend, hat man auch hier:

$$H{-}C_{aliph} > H{-}C_{Cyan}.$$

In den Arbeiten, die sich mit der Sublimationswärme des Kohlenstoffes befassen, wird meistens auch das Problem der Dissoziation des Cyanmoleküls besprochen. Lasareff (l. c.) beschreibt den diesbezüglichen Kreisprozeß auch und gelangt — unter Annahme von $C_{fest} + 167$ kcal $\rightarrow C\,(^3P)$ — zu dem Ergebnis:

$$\begin{aligned} CN\,(X\,^2\Sigma) &\rightarrow C\,(^3P) + N\,(^4S) - 7{,}7 \pm 0{,}5\ \text{Volt}, \\ CN\,(X\,^2\Sigma) &\rightarrow C\,(^5S) + N\,(^4S) - 11{,}9 \pm 0{,}7\ \text{Volt}. \end{aligned}$$

Stellt man sich dagegen auf den hier vorgeschlagenen Standpunkt $C_{fest} + 177$ kcal $\rightarrow C\,(^5S)$, so ergeben sich wesentlich andere Resultate:

$$\begin{aligned} CN\,(X\,^2\Sigma) &\rightarrow C\,(^3P) + N\,(^4S) - 3{,}83 \pm 0{,}5\ \text{Volt}, \\ CN\,(X\,^2\Sigma) &\rightarrow C\,(^5S) + N\,(^4S) - 8{,}15 \pm 0{,}5\ \text{Volt}. \end{aligned}$$

D. h. auf Kosten des — seitens der Chemiker immer etwas mißtrauisch angesehenen — aus zweiatomigem Kohlenstoff aufgebauten Cyanmoleküls — das hier eine unwahrscheinlich niedrige Dissoziationsenergie anzeigt und eigentlich der Isonitrilgruppe C=N— entsprechen sollte —, darf die der C—C-Bindung im Dicyan und der H—C-Bindung im Cyanwasserstoff Rechnung tragende, aus vierwertigen Kohlenstoff aufgebaute Modifikation (die bisher wegen der etwas hoch ausgefallenen Dissoziationsenergie leider als unzulänglich betrachtet werden mußte) wieder in Betracht gezogen werden.

Die von Lasareff angegebene beträchtlich weite Fehlergrenze in der Summe der Teilprozesse von einem halben Volt, macht weitere Kalkulationen, insbesondere die versuchsweise Zuordnung der Konvergenzstellen der Cyanmolekülterme zu den Dissoziationszuständen, die sich entweder auf $C\,(^3P) + N\,(^4S)$ oder auf $C\,(^5S) + N\,(^4S)$ aufbauen lassen,

einigermaßen unzuverlässig. Dazu kommen noch die divergierenden Angaben über die Extrapolationsergebnisse, das Verbot der Kreuzung von $^2\Sigma$-Termen usw. Es scheint daher zweckmäßig, eine Kontrolle der zur Zeit angenommenen Dissoziationsenergien auf Grund des Verlaufs der Rotationskonstanten mit wachsenden Schwingungsquantenzahlen — siehe darüber die Arbeiten von Rydberg und Hylleraas[1]) — vorzunehmen.

Vorliegende Untersuchung ist im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften — das einen Teil seiner Ausrüstung dem *Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds* und der *Széchenyi-Gesellschaft* verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht — ausgeführt worden.

Anmerkung bei der Korrektur: Über eine einfache Deutung des CN-Spektrums auf Grund von $CN(X\,^2\Sigma) + 8{,}15$ Volt $\rightarrow C(^5S) + N(^4S)$ siehe die demnächst erscheinende Arbeit von Schmid. Als Ergebnis einer weiteren Arbeit über die Deutung der Elektronenstoßversuche am CO_2 ergibt sich, daß der Stoßvorgang im CO etwa folgendermaßen verläuft:

$$CO(X\,^1\Sigma) + 6\text{ Volt} \rightarrow CO(a\,^3\Pi),$$

$$CO(a\,^3\Pi) + 5{,}2\text{ Volt} \rightarrow C(^5S) + O(^3P).$$

---

[1]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **96**, 661, 1935.

Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.

Prädissoziation am $A\,^1\Pi$-Zustand des CO, Dissoziationsenergie des Kohlenoxyds bei 6,9 Volt?

Von **R. Schmid** und **L. Gerö** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 24. Januar 1936.)

Im Laufe der Arbeit über die Störungen des $A\,^1\Pi$ CO-Zustandes in den IV. positiven Banden konnten in mehreren Schwingungsniveaus plötzliche Abschwächungen der Bandenlinien beobachtet werden, die am besten mit der Annahme einer Prädissoziation in der Höhe von etwa 9,57 Volt über den CO-Grundzustand sich deuten ließen. Die Zuordnung der drei Prädissoziationsstellen 9,57, 11,06 und 11,54 Volt zu den Atomtermen liefert als Ergebnis der besten zahlenmäßigen Korrespondenz: Dissoziationsarbeit des CO-Grundzustandes bei 6,9 Volt. — Verschiedene Bandenspektroskopische Daten werden zitiert, die diese Annahme zu unterstützen scheinen. — Für die Deutung der beobachteten Sublimationswärme des festen Kohlenstoffes, 177 kcal, wird der Verdampfungsvorgang $C_{fest} \rightarrow C\,(^5S)$ vorgeschlagen.

Ein ausgiebiges Plattenmaterial über die IV. pos. CO-Banden, erhalten mit dem kürzlich „Hochheimisierten" 30000 Furchen/Zoll-Gitter des Institutes[1]), läßt neben zahlreichen Störungen des A-Zustandes auch verschiedentliche plötzliche Abschwächungen der Bandenlinien beobachten, die das gemeinsame Merkmal aufweisen, daß nur die Intensität, nicht aber die Lage derselben beeinflußt erscheint. Die Q-Linien erleiden eine Intensitätsverminderung, die kaum wahrnehmbar im Verhältnis zu den P- und R-Linien ist, und die Stelle des Effektes verschiebt sich mit wachsender Schwingungsquantenzahl am A-Zustand zu niedrigeren Rotationsquantenzahlen. Ein sorgfältiges Durchmustern der einzelnen Beobachtungen scheint nur eine befriedigende Deutung zu erlauben, daß nämlich eine Prädissoziation in der Höhe von etwa 9,57 Volt über den X-Grundzustand, mit einem O (^3P)-Atom als Dissoziationsprodukt, stattfindet. Näheres wird nach Beenden der Rotationsanalyse der IV. pos. Banden veröffentlicht.

Die bisher bekannten Prädissoziationsgrenzen des CO liegen bei 11,06 und 11,54 Volt. Brons[2]) gab noch eine bei 78440 cm^{-1} = 9,68 Volt an, diese wurde aber von Gerö[3]) als eine Störung des A-Zustandes — verursacht durch eine $^3\Sigma$-Störung — erwiesen. Die Differenzen der drei

---

[1]) Siehe R. Schmid, Phys. ZS. **37**, 55, 1936. — [2]) H. H. Brons, Physica **2**, 1108, 1935. — [3]) L. Gerö, ZS. f. Phys. **99**. 52, 1936.

von uns als einwandfrei angesehenen Prädissoziationsgrenzen betragen 1,49 bzw. 0,48 Volt. Die beste zahlenmäßige Korrespondenz mit den Atomzuständen ergibt sich, indem man C (^1S) + O (^3P), C (^3P) + O (^1S) und C (^1S) + O (^1D) — mit den gegenseitigen Abständen 1,49 bzw. 0,46 Volt — den drei Prädissoziationsgrenzen zuordnet. Dies liefert aber für die Höhe von C (^3P) + O (^3P) über dem CO-Grundzustand den Wert von 6,9 Volt, den wir als die zur Zeit wahrscheinlichste Dissoziationsarbeit des Kohlenoxyds bezeichnen möchten.

Da 7,35 Volt für die Dissoziationsarbeit von N_2 schon allgemein angenommen erscheint, dürfte der nur um 0,45 Volt niedrigere Wert für CO eigentlich nicht mehr als „zu niedrig" bezeichnet werden, wenn man beachtet, daß CO auch chemisch „loser gebunden" sein sollte als N_2. Die Behandlung der Potentialfunktion von N_2 von Hylleraas[1]) zeigt, daß obwohl die lineare Extrapolation der Schwingungszustände des X-Grundtermes 11,4 Volt die Rydbergsche[2]), 9,4 Volt für die Höhe der Konvergenzstelle ergeben, der Wert von 7,35 Volt auch in dieser Beziehung zulässig sei. Dasselbe mag auch für CO — mit den entsprechenden Werten von 11,2, 8,4 bzw. 6,9 Volt — richtig sein. Jedenfalls sind damit die bisher ermittelten Rotationskonstanten — die nach Hylleraas eine Kontrolle liefern können — noch nicht im Widerspruch. Näheres wird nach Beenden der Rotationsanalyse von etwa vierzig IV. pos. Banden (bis auf 30 bis 50 Rotationsstufen und mit einer Dispersion von 1,1 Å pro Plattenmillimeter) mitgeteilt.

Bei Grundlegung des Wertes von D (CO) = 6,9 Volt können — an der Hand der Fig. 1 — die folgenden „Übereinstimmungen" aufgezählt werden (betreffs Zahlenangaben siehe Jevons: Band Spectra of Diatomic Molecules, bzw. dort angeführte Literatur): 1. Von den Cameronbanden $a \to X$ wurden nur vier Schwingungsstufen — die etwa 0,83 Volt über dem a-Zustand (Höhe 6,0 Volt) ausmachen — beobachtet (in der Absorption), wahrscheinlicherweise ein Zeichen des Einflusses einer Dissoziationsgrenze bei 6,9 Volt. 2. Von den Asundi-$a' \to a$-Banden sind obere Schwingungszustände nur bis zur Höhe von etwa 8,2 Volt über dem X-Grundzustand und 3. von den Merton-Johnson-$d \to a$-Triplettbanden nur bis 8,9 Volt beobachtet worden; man dürfte darin einen Effekt der zwei (möglicherweise repulsiven) C (^1P) + O (^3P) bzw. C (^3P) + O (^1D)-Zustände bei 8,15 bzw. 8,85 Volt erblicken. 4. Die Prädissoziation in den IV. pos. Banden $A \to X$ spricht für die Dissoziationsgrenze bei 9,57 Volt. 5. Von den IV. pos. A—X-

[1]) E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **96**, 661, 1935. — [2]) R. Rydberg, ebenda **73**, 376, 1932.

Banden wurden einwandfrei nur 14 obere Schwingungsstufen — die etwa 2,10 Volt über dem Zustand A (Höhe 7,99 Volt) ausmachen — beobachtet: Beweis für eine Dissoziationsgrenze bei 10,10 Volt. 6. Für Dissoziationszustände bei 11,06 und 11,54 Volt sprechen die schon bekannten Prädissoziationen, die zugleich das Abbrechen der Schwingungsstufen der Zustände B mit $v' = 1$ (Ångströmbanden) und b mit $v' = 2$ (III. pos., ferner 5 B und Kaplanbanden) bzw. 7 der Zustände C (Herzbergbanden) und c (3 A-Banden) mit $v' = 1$ verursachen. (Bemerkung: Wie die 5 B-Banden als $v' = 1$ Progression der II. pos. Banden zu betrachten seien, wurde schon bei uns[1]) dargestellt. Ähnliche Beobachtungen lassen vermuten, daß die Kaplan-Banden

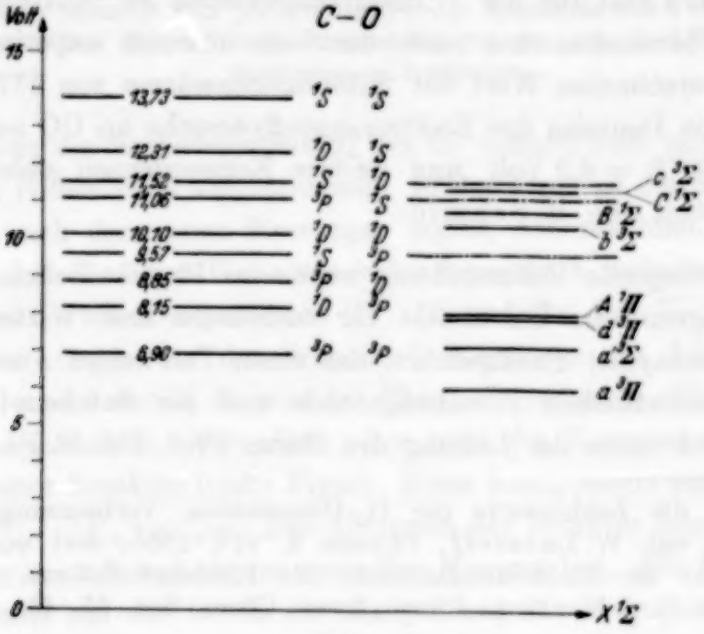


Fig. 1.

die $v' = 2$-Progression desselben Systems bilden.) Man muß also zugeben, daß bei Zugrundelegung der Niveauschema mit D (CO) = 6,9 Volt zu einer jeden Dissoziationsgrenze zwischen C (^3P) + O (^3P) und C (^1S) + O(^1D) mindestens ein beobachtbarer Abschwächungseffekt zugeordnet werden kann und — von der anderen Seite her — die Abbruchstellen in fast allen Bandensystemen, die den Anfangszustand bis zu 11,5 Volt haben, sich zwanglos an das Schema der Dissoziationsprodukte anschmiegen.

Ein niedriger Wert für die Dissoziationsarbeit von CO wirkt befremdend, besonders wegen der in dieser Weise erhaltenen allzu niedrigen Verdampfungswärme des festen Kohlenstoffes. Mit 6,9 Volt würde man

[1]) R. Schmid u. L. Gerö, ZS. f. Phys. **96**, 198, 1935.

tatsächlich nur etwa 73 Kalorien für den Verdampfungsvorgang $C_{fest} \rightarrow C(^3P)$ erhalten. Denn es ist:

$$\begin{aligned} C_{fest} + {}^1/_2\, O_2 &= CO + 27{,}6 \text{ kcal}, \\ O\,(^3P) &= {}^1/_2\, O_2 + 58{,}7 \text{ kcal}, \\ CO &= C\,(^3P) + O\,(^3P) - 159 \text{ kcal } (= 6{,}9 \text{ Volt})^1) \\ \hline C_{fest} &= C\,(^3P) - 73 \text{ kcal}. \end{aligned}$$

Bedenkt man aber, daß der feste Kohlenstoff wahrscheinlich in der vierwertigen Modifikation (im ^5S-Zustand, der um 4,32 Volt, d. h. etwa um 100 kcal höher als der ^3P-Zustand gelegen ist) gebunden sei, so ergeben sich etwa 173 kcal für die Verdampfungswärme zu ^5S-Atome, in merkwürdiger Übereinstimmung mit dem aus neueren experimentellen Ergebnissen berechneten Wert der Sublimationswärme von 177 kcal[2]).

Über die Deutung der Elektronenstoßversuche an CO auf Grund des Wertes $D\,(CO) = 6{,}9$ Volt und weitere Konsequenzen siehe die vorangehende Arbeit von R. Schmid.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften (Budapest) durchgeführt, das einen Teil seiner Ausrüstung dem naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. B. Pogány steht.

[1]) Über die Zahlenwerte der O_2-Dissoziation, Verbrennungswärme von Kohle usw., vgl. W. Lasareff, Physica **2**, 737, 1935; dort auch Literaturangaben über die Elektronenzustände des Kohlenstoffatoms. — [2]) A. L. Marshall u. F. J. Norton, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 431, 1933.

(Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium-Institut für Sonnenphysik, Potsdam.)

Das magnetische Moment von $^6_3$Li.

Von **H. Schüler** und **Th. Schmidt** in Potsdam.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Januar 1936.)

Das magnetische Moment von $^6_3$Li wird unter der Annahme eines mechanischen Momentes $i = 1$ aus Hyperfeinstrukturmessungen zu $\mu = +\,0{,}6 \pm 0{,}2$ Kernmagnetonen bestimmt.

Wir haben die Hyperfeinstruktur der Li^+-Linie λ 5485 mit inzwischen verbesserten Hilfsmitteln aufgenommen. In der Figur ist das Strukturbild, wie es sich nach den neuen Messungen ergibt, aufgezeichnet. Die Komponenten sind in derselben Weise wie früher bezeichnet, insbesondere rühren die eingeklammerten Komponenten (11), (7) und (14) von $^6_3$Li, die übrigen von $^7_3$Li her. Gegenüber den früheren[1]) Messungen ist folgendes neu: Zwischen (7) und 6 wurde die von der Theorie[2]) verlangte schwache Komponente 15 beobachtet. Vor allem aber zeigt die Komponente (11) Andeutungen einer Struktur (siehe Figur). Diese Komponente entspricht dem Übergang $^3S_1 - {}^3P_1$ von $^6_3$Li. Das Auftreten der Struktur beweist, daß $^6_3$Li einen Kernspin $\neq 0$ und ein magnetisches Moment hat. Bei Kenntnis des Spins läßt sich aus der Größe der Aufspaltung das magnetische Moment berechnen.

Nun hat $^2_1$H den Spin 1 und $^{14}_7$N, das aus einem $^2_1$H und drei α-Teilchen besteht, ebenfalls den Spin 1. Es scheint uns sehr naheliegend, anzunehmen, daß auch $^6_3$Li, das aus einem $^2_1$H und einem α-Teilchen besteht, den Spin 1 hat. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich für das magnetische Moment von $^6_3$Li $\mu = 0{,}6 \pm 0{,}2$ Kernmagnetonen[3]). Da die Struktur von (11) nicht aufgelöst ist, läßt sich der Wert nicht genauer festlegen. Fox und Rabi[4]) haben kürzlich mit der Atomstrahlmethode gefunden, daß das magnetische Moment von $^6_3$Li von der Größenordnung desjenigen des $^2_1$H ($\mu \sim 0{,}7$) ist.

---

[1]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **66**, 431, 1930, vgl. auch L. P. Granath, Phys. Rev. **42**, 44, 1932. — [2]) P. Güttinger u. W. Pauli, ZS. f. Phys. **67**, 743, 1931. — [3]) Für andere Werte von i ist μ nur ein wenig verschieden, z. B. würde sich μ für $i = 2$ zu etwa 0,8 Kernmagnetonen ergeben. — [4]) M. Fox u. I. I. Rabi, Phys. Rev. **48**, 746, 1935.

Das Vorzeichen von μ, das durch die Atomstrahlmethode bekanntlich nicht bestimmt werden kann, ist, wie unsere Aufnahmen zeigen, *positiv*[1]). Aus der Tatsache, daß die absoluten Werte der magnetischen Momente von $^{2}_{1}H$ und $^{6}_{3}Li$ annähernd gleich sind, darf man wohl schließen, daß Spin

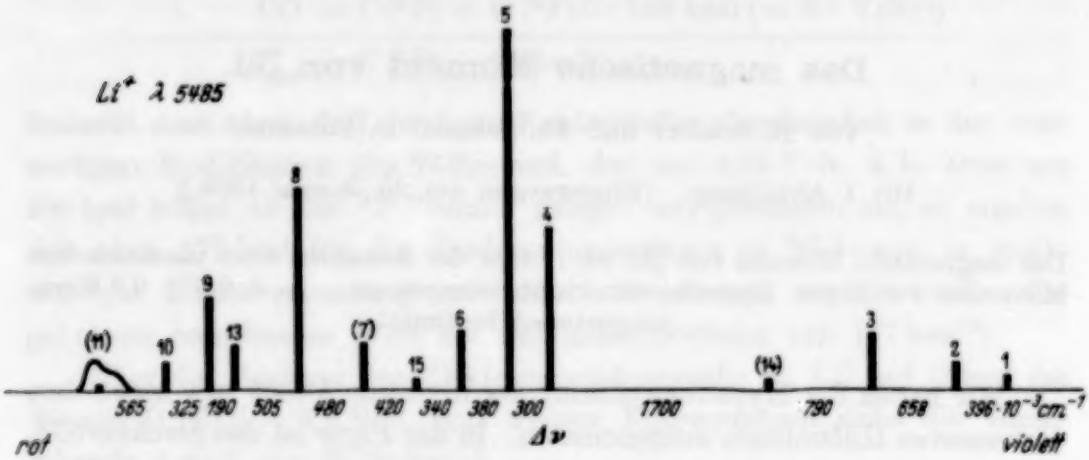


Fig. 1.

und magnetisches Moment des $^{6}_{3}Li$-Kerns nur von dem eingebauten $^{2}_{1}H$ herrühren. Daraus würde folgen, daß das magnetische Moment von $^{2}_{1}H$ dositiv ist, was ja auch bisher immer angenommen wurde[2]).

Diese Untersuchung wurde mit der dankenswerten Unterstützung der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen-Oppau, durchgeführt.

---

[1]) Das folgt daraus, daß die schwache, bei (11) sich ablösende Komponente nach Violett liegt, und gilt übrigens unabhängig von der Größe des Spins. — [2]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **89**, 666, 1934.

Über das Dreizentrenproblem. II.

Von G. S. Gordadse in Tiflis.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Januar 1936.)

In der vorigen Notiz[1]) hatten wir uns mit einer quantenmechanischen Untersuchung des Einelektronensystems der drei Zentren (H_3^{+++}) befaßt und die Aufgabe auf eine numerische Berechnung der Energie beschränkt. Ziel der vorliegenden Notiz ist die Ausarbeitung einer Näherungsmethode zur numerischen Bestimmung der Energie und die Anwendung dieser Methode auf die einfachsten Fälle (H_2^+, H_3^{+++}).

§ 1. Methode zur numerischen Energieberechnung.

Die Energie des Systems H_3^{+++} kommt für jede beliebige Lage der drei festgehaltenen Kerne im Raum in folgender Funktion zum Ausdruck:

$$E = \min \{z^2 E_0 + \sum_{ik} \frac{z}{\lambda_{ik}} + \frac{1}{g}[z(z-1)\sum_{ik} C_1(\lambda_{ik}) - 2z\sum_{ik} C_2(\lambda_{ik}) + 2z(z-2)\sum_{ik} R_1(\lambda_{ik}) - 2z\sum_{i,k,l} R_2(\lambda_{ik}, \xi_l, \eta_l)]\}, \quad (1,1)$$

wo C_1 die Coulombsche Wechselwirkung des Elektrons, welches beim Kern i lokalisiert ist, mit dem gleichen Kern bezeichnet; $C_2(\lambda_{ik})$ dagegen entspricht der Coulombschen Wechselwirkung des Elektrons, welches beim Kern i lokalisiert ist, mit einem anderen Kern k.

$R_1(\lambda_{ik})$ bedeutet einen Platzwechsel des Elektrons zwischen den Kernen i, k, unter dem Einfluß eines dieser Kerne, und schließlich stellt $R_2(\lambda_{ik}, \xi_l, \eta_l)$ den Platzwechsel des Elektrons zwischen den Kernen i, k unter dem Einfluß des dritten Kerns l dar.

Die Summierung nach den Indizes i, k erfolgt in der Weise, daß

$$i \neq k = a, b, c,$$

d. h.

$$\sum_{ik}(ik) = (a,b) + (a,c) + (b,c);$$

analog in der Summe nach i, k, l immer $i \neq k \neq l = a, b, c$, d. h.

$$\sum_{i,k,l}(i,k;l) = (a,b;c) + (a,c;b) + (b,c;a).$$

---

[1]) G. S. Gordadse, ZS. f. Phys. **96**, 542—545, 1935.

E_0 ist die Energie des Grundzustandes des Wasserstoffatoms. z ist der Variationsparameter (effektive Kernladung).

$$\xi_c = \frac{R_{ac} + R_{bc}}{R_{ab}}, \qquad \eta_c = \frac{R_{ac} - R_{bc}}{R_{ab}}$$

sind die elliptischen Koordinaten des Kerns c, analog für b und a, es ist aber

$$g = \int |\psi|^2 \, d\tau = 3 + 2 \sum_{ik} S(1, \lambda_{ik}),$$

wenn

$$\psi_i(1) = \sqrt{z^3/\pi}\, e^{-z r_{i_1}}, \qquad \psi(1) = \sum_{i=1}^{3} \psi_i(1).$$

Die Ausdrücke für C_1, C_2, R_1 und R_2 hatten wir durch unmittelbare Integration erhalten:

$$C_1(\lambda_{ik}) = \frac{1}{z} J_i^{i} = \frac{1}{z} \int \psi_i^2(1)/r_{i1} \, d\tau, \quad R_1(\lambda_{ik}) = \frac{1}{z} J_k^{ik} = \frac{1}{z} \int \psi_i(1)\, \psi_k(1)/r_{k_{11}} d\tau,$$

$$C_2(\lambda_{ik}) = \frac{1}{z} J_k^{ik} = \frac{1}{z} \int \psi_i(1)\, \psi_i(1)\, r_{k_1} \, d\tau,$$

$$R_2(\lambda_{ik}\, \xi_l, \eta_l) = \frac{1}{z} J_l^{ik} = \frac{1}{z} \int \psi_i(1)\, \psi_k(1)/r_{l_1} \, d\tau.$$

Sie sind in den Formeln (4) im I. Teil zusammengestellt[1]).

Auf diese Weise wird in (1, 1) die Energie H_3^{++} als bekannte Funktion $E = E(z, \lambda_{ik}, \xi_l, \eta_l)$ ausgedrückt; durch einfache Umwandlung dieser Funktion erhalten wir:

$$E = \min \{a(\lambda_{ab}, \lambda_{ac}, \lambda_{bc})\, z^2 + b(\lambda_{ab}, \xi_c, \eta_c; \lambda_{ac}, \xi_b, \eta_b; \lambda_{bc}, \xi_a, \eta_a)\, z\}, \quad (1,2)$$

wo

$$a(\lambda_{ab}, \lambda_{ac}, \lambda_{bc}) = E_0 + \frac{1}{g} \{\sum C_1(\lambda_{ik}) + \sum R_1(\lambda_{ik})\} \quad (1,3)$$

$$b(\lambda_{ik}, \xi_c, \eta_c) = \sum 1/\lambda_{ik} - 1/g \{\sum C_1(\lambda_{ik}) + 2 \sum C_2(\lambda_{ik}) + 4 \sum R_1(\lambda_{ik}) + 2 \sum R_2(\lambda_{ik}, \xi_l, \eta_l)\} \quad (1,4)$$

und überall

$$\lambda_{ik} = z\, R_{ik}.$$

Die Auffindung des Minimums der Funktion (1, 2), (1, 3), (1, 4) ist analytisch mit Schwierigkeiten verbunden. Daher ist es zweckmäßig, an dieser Stelle zur numerischen Berechnung des Energieminimums überzugehen.

---

[1]) G. S. Gordadse, l. c. S. 543, Formel (4).

Wir setzen voraus, daß in ziemlich engen Wertebereichen der Größen λ_{ik} $a = \text{const}$ und $b = \text{const}$ sind. Bei einfacher Anwendung der Voraussetzung $\frac{\partial E}{\partial z} = 0$ aus (1, 2) finden wir für diesen Wertebereich (von λ_{ik}), den Ausdruck $z_n = -\frac{b_n}{2a_n}$, der dem Extremum entspricht, wonach der Wert der extremalen Energie in dem gleichen Gebiet durch die Formel

$$E_n = -\frac{b_n^2}{4a_n} \tag{1,5}$$

definiert ist.

Auf diese Weise bestimmen wir stückweise den Wert der Energie E_n, die dem willkürlich fixierten Wert λ_{ik} entspricht. Die Kernabstände R_{ik}, die dem fixierten Wert λ_{ik} entsprechen, ergeben sich aus der Formel

$$R_{ik} = -\frac{2a_n}{b_n}\lambda_{ik}\,^{1}), \tag{1,6}$$

zu der man leicht gelangen kann, wenn man sich der Beziehung erinnert, daß (siehe Teil I) $\lambda_{ik} = z R_{ik}$.

Es sei bemerkt, daß die erwähnte Methode zur numerischen Bestimmung der Energien nur bei verhältnismäßig großen Abständen verwendbar ist; bei Anwendung dieser Methode auf die Probleme H_2^+, H_3^{++} werden wir diese Einschränkung konkret kennenlernen.

Wir betrachten als Beispiel das wohlbekannte Ion des zweiatomigen Wasserstoffmoleküls H_2^+ und untersuchen dann nach der gleichen Methode das Problem H_3^{++}.

§ 2. Das Wasserstoffmolekülion H_2^+. *Vergleich zwischen Theorie und Versuchen.*

Birge[2]) schlägt bei der Kritik der Bestimmungsmethode der Molekularkonstanten für das Wasserstoffmolekül H_2 und das Wasserstoffmolekülion H_2^+ folgende halbempirische Methode zur Definition der Dissoziationsenergie vor: Bezeichnen wir das Ionisierungspotential des neutralen zweiatomigen Wasserstoffmoleküls (H_2) mit J_M, das Ionisierungspotential des zweiatomigen Wasserstoffmolekülions (H_2^+) mit J'_M und das Ionisierungspotential des Wasserstoffatoms mit J_A, so ergibt sich aus einfachen Er-

[1]) Es ist leicht zu sehen, daß im Wertebereich von λ_{ik}, wo die Methode Gültigkeit hat, der Ausdruck (1, 6) eine positive Zahl ist: in der Tat ist aus (1, 4) ersichtlich, daß $b_n < 0$ [s. Formel (4), I. Teil], d. h. $-\frac{2a_n}{b_n}\lambda_{ik} > 0$, da λ_{ik} eine positive Zahl ist. — [2]) R. T. Birge, Nature **121**, 134, 1928.

wägungen auf Grund des Gesetzes von der Erhaltung der Energie, daß die Dissoziationsenergie des neutralen Moleküls H_2 beträgt:

$$D = J_M + J'_M - 2J_A. \tag{2, 1}$$

Durch diese Gleichung kann man den halbempirischen Wert der Dissoziationsenergie (D) gewinnen, da J_M und J_A experimentell recht genau bekannt sind und J'_M sich aus der Theorie ergibt.

Birge nahm folgenden Wert der Ionisierungspotentiale an:

$$J_M = 15{,}34 \text{ Volt}, \quad J_A = 13{,}54 \text{ Volt}. \tag{2, 2}$$

Für das Ionisierungspotential des Wasserstoffmolekülions (H_2^+) wird der Wert

$$J'_M = 16{,}16 \pm 0{,}03 \text{ Volt} \tag{2, 3}$$

genommen[1]).

Unter Verwertung der Daten (2, 2), (2, 3) ergibt (2, 1) nach Berücksichtigung einiger Korrekturen den Wert der Dissoziationsenergie des Moleküls (H_2):

$$D = 4{,}42 \text{ Volt}. \tag{2, 4}$$

Von den gleichen Erwägungen ausgehend wie im Falle des neutralen Wasserstoffmoleküls (H_2) gelangt man leicht zur Dissoziationsenergie des positiven Ions des zweiatomigen Wasserstoffmoleküls (H_2^+):

$$D' = D + J_A - J_M. \tag{2, 5}$$

Birge setzt die oben angeführten Werte (2, 2), (2, 4) als richtig voraus und erhält

$$D' = 2{,}62 \text{ Volt}. \tag{2, 6}$$

Allerdings sind Birges experimentelle Daten bis zu einem gewissen Grade veraltet. Heute steht fest, daß ist

$$J_A = 13{,}04 \text{ Volt}. \tag{2, 7}$$

Außerdem muß, wie Bethe bemerkt hat[2]), der experimentelle Wert der Dissoziationsenergie des Moleküls H_2 korrigiert werden, wobei von folgenden Erwägungen auszugehen ist: Während der theoretische Wert der Dissoziationsenergie von H_2 das Minimum der Wechselwirkungskurve darstellt, beträgt der Experimentalwert der Energie den Abstand vom niedrigsten Vibrationsniveau bis zum Energieniveau der getrennten Wasserstoffatome. Der Wert dieser Energie beträgt 4,34 bis 4,42 Volt. Da das

---

[1]) V. S. Burrau Dancke, Math. Phys. **7**, Nr. 14, 1929. — [2]) H. Bethe. Handb. d. Phys. Bd. XXIV/1, S. 537, 1933.

untere Energieniveau (H_2) ungefähr um 0,26 Volt höher liegt als das Minimum der Kurve, muß der korrigierte Wert der Dissoziationsenergie

$$D_i = 4{,}60;\quad 4{,}68 \text{ Volt} \tag{2, 8}$$

sein.

Unter Benutzung der korrigierten Werte (2, 7), (2, 8) und mit J_M aus (2, 2) erhalten wir den korrigierten Wert der Dissoziationsenergie des Moleküls H_2^+:

$$D_i' = 2{,}30 \text{ Volt};\quad 2{,}38 \text{ Volt} \tag{2, 9}$$

oder in Atomeinheiten:

$$D_i' = 0{,}176 \text{ Ry. (Ry = Rydberg-Einheit)} \tag{2, 10}$$

Das ist der endgültige halbempirische Wert der Dissoziationsenergie H_2^+. Gehen wir jetzt zur Anwendung unserer numerischen Berechnungsmethode auf das Ion H_2^+ über und vergleichen wir die theoretischen Ergebnisse mit den Resultaten der Versuche. Um die Elektronenenergie des Moleküls H_2^+ zu erhalten, braucht man nur in der Formel (1, 1) zum Grenzwert überzugehen, wenn der dritte Kern c in die Unendlichkeit rückt; dann ist leicht festzustellen, daß $C_1(\lambda_{ik})$, $C_2(\lambda_{ik})$, $R_1(\lambda_{ik})$ gegen Null gehen, wenn die Indizes i, k den Wert (a, c) oder $b, c)$ haben.

Was die Integrale

$$R_2(\lambda_{ab}; \xi_c, \eta_c),\ R_2(\lambda_{ac}, \xi_b, \eta_b),\ R_2(\lambda_{bc}, \xi_a, \eta_a)$$

betrifft, so gehen sie alle gleichzeitig gegen Null, das erste, weil $\xi_c \to \infty\ \eta_c \to 0$, das zweite und dritte, weil $\lambda_{ac} \to \infty\ \lambda_{bc} \to \infty$.

Nach einem solchen Grenzübergang erhalten wir aus (1, 1) die Elektronenenergie des Moleküls H_2^+, da auf Grund einfacher physikalischer Erwägungen klar ist, daß das Elektron beim Abgang des Kerns c aus H_3^{++} beim Kern a und b bleiben muß. Diese Energie H_2^+, die sich aus (1, 1) ergibt, sieht folgendermaßen aus:

$$E = \min\left\{z^2 E_0 + \frac{1}{\lambda_{ab}} + \frac{1}{g}\left[z(z-1)2 - 2z\,C_2(\lambda_{ab}) + 2z(z-2)\,R_1(\lambda_{ab})\right]\right\}. \tag{2, 11}$$

Unter Berücksichtigung dessen, daß bei diesem Grenzübergang g nach der Formel

$$g = \int |\psi|^2\, d\tau = 2\left(1 + S(1, \lambda_{ab})\right)$$

geht, wo $S(1, \lambda_{ab})$ die bekannte Funktion (siehe Teil I, S. 543)

$$S(1, \lambda_{ab}) = (1 + \lambda_{ab} + \tfrac{1}{3}\lambda_{ab}^2)\, e^{-\lambda_{ab}}$$

ist, nehmen die Formeln (1, 2), (1, 3), (1, 4) die einfache Gestalt

$$E = \min\left\{a(\lambda_{ab})\, z^2 + b(\lambda_{ab})\, z\right\} \tag{2, 12}$$

an, wo

$$a(\lambda_{ab}) = E_0 + \frac{C_1(\lambda_{ab}) + R_1(\lambda_{ab})}{1 + S(1, \lambda_{ab})} \tag{2,13}$$

und

$$b(\lambda_{ab}) = \frac{1}{\lambda_{ab}} - \frac{C_1(\lambda_{ab}) + C_2(\lambda_{ab}) + 2R_1(\lambda_{ab})}{1 + S(1, \lambda_{ac})}. \tag{2,14}$$

Die Energie des Moleküls H_2^+ ist in der gleichen Form (2, 12), (2,13), (2, 14) schon von Finkelstein und Horowitz ermittelt worden[1]).

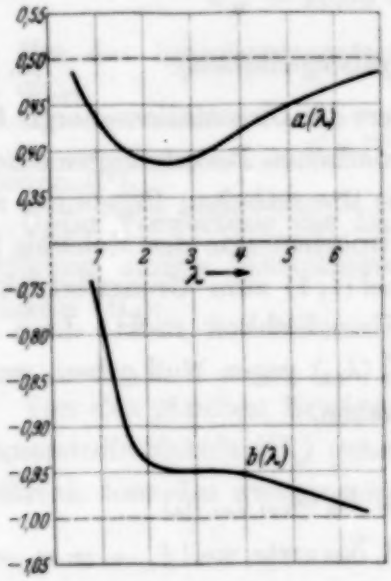


Fig. 1. Die Funktionen $a(\lambda)$ (2, 13) und $b(\lambda)$ (2, 14) für H_2^+-Ion.

Finkelstein und Horowitz[2]) interessierten sich für die Ermittlung

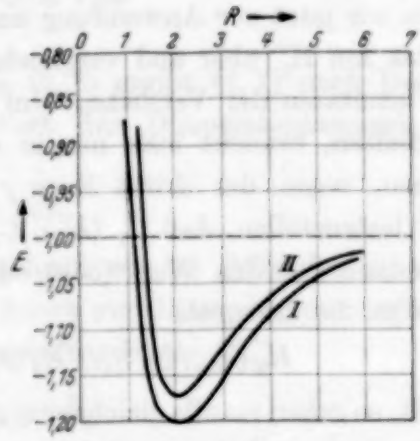


Fig. 2. I Wechselwirkungskurve von H_2^+ nach Teller[3]); II dasselbe nach unserem Variationsverfahren.

des Energieminimums von H_2^+, wobei sie im Gebiet des Minimums $a(\lambda_{ab}) = \text{const}$, $b(\lambda_{ab}) = \text{const}$ annahmen (siehe Fig. 1). Für das Energieminimum erhalten sie folgenden Wert:

$$W = -1{,}166 \text{ Ry} \quad \text{und} \quad Z = 1{,}228. \tag{2,15}$$

Wir verwandten die obengenannte Methode (siehe § 1) der stückweisen Bestimmung der Wechselwirkungskurve für das Molekül H_2^+ und kamen zu einem etwas veränderten Wert, und zwar hat das Minimum den Wert

$$E = -1{,}174 \text{ Ry bei } Z = 1{,}239 \text{ und } R = 2{,}019 \text{ Atomeinh.} \tag{2,16}$$

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der numerischen Berechnungen in Atomeinheiten.

---

[1]) B. N. Finkelstein u. G. E. Horowitz, ZS. f. Phys. **48**, 118—122, 1928; besonders die Formeln (16) und (17). — [2]) Die Kurve I ist nach Tellers Tabelle gezeichnet. ZS. f. Phys. **61**, 474, 1930.

Tabelle 1.

1 λ	2 $-b(\lambda)$	3 $a(\lambda)$	4 Energie des Systems H_2^+ $-E=\frac{b^2}{2a}$ Ry	5 Die effektive Kernladung $z(R)$	6 Abstand zwischen den Kernen in Atomeinheiten
1,00	0,776	0,434	0,694	0,8942	1,118
1,10	0,780	0,427	0,700	0,9133	1,204
1,20	0,822	0,420	0,806	0,9790	1,226
1,30	0,855	0,414	0,883	1,0330	1,258
1,40	0,879	0,408	0,948	1,0774	1,299
1,50	0,898	0,403	1,000	1,1140	1,346
1,60	0,912	0,399	1,044	1,1443	1,398
1,70	0,923	0,395	1,078	1,1689	1,354
1,80	0,930	0,391	1,106	1,1888	1,514
1,90	0,936	0,3885	1,129	1,2048	1,577
2,00	0,940	0,3862	1,144	1,2170	1,643
2,05	0,942	0,3853	1,150	1,2218	1,678
2,10	0,943	0,3846	1,156	1,2258	1,713
2,15	0,944	0,3839	1,161	1,2294	1,749
2,20	0,945	0,3835	1,164	1,2321	1,786
2,25	0,9458	0,3831	1,167	1,2344	1,823
2,30	0,9462	0,3827	1,170	1,2362	1,861
2,35	0,9467	0,3825	1,172	1,2375	1,899
2,40	0,9470	0,3825	1,172	1,2379	1,939
2,45	0,9473	9,3825	1,173	1,2383	1,979
2,50	**0,9476**	**0,3827**	**1,174**	**1,2388**	**2,019**
2,55	0,9477	0,3830	1,173	1,2372	2,061
2,60	0,9479	0,3834	1,172	1,2361	2,103
2,70	0,9480	0,3844	1,169	1,2331	2,190
2,80	0,9482	0,3857	1,166	1,2292	2,278
2,90	0,9482	0,3874	1,160	1,2238	2,370
3,00	0,9484	0,3893	1,156	1,2181	2,463
4,00	0,9543	0,4179	1,088	1,1418	3,503
5,00	0,9676	0,4490	1,042	1,0780	4,638
6,00	0,9806	0,4716	1,022	2,0397	5,771

Die numerischen Berechnungen wurden nach der oben genannten Methode vorgenommen: Nach Festlegung des Wertes für λ_{ab} ergibt sich der entsprechende Minimalwert der Energie aus der Formel (1, 5), wobei in diesem Sonderfall (H_2^+) die Koeffizienten a und b durch die Beziehungen (2, 13) und (2, 14) gegeben sind. Der Abstand R_n, der dem Energieminimum und dem fixierten Wert λ_n entspricht, berechnet sich aus der Formel (1, 6). Die Zahlendaten ergeben deutliche Energieminima bei $\lambda_n = 2{,}50$ und einer Größe von 1,174 Ry (siehe Tabelle 1). Die Ergebnisse der numerischen Berechnungen sind in Fig. 2 dargestellt. Kurve I gibt die Wechselwirkungsenergie in Rydberg-Einheiten nach Teller, Kurve II das gleiche, wie wir es ermittelt haben.

Tabelle 2 zeigt die Abweichungen der verschiedenen theoretischen Daten von den halbempirischen. Nehmen wir die Dissoziationsenergie des

Moleküls H_2^+ nach Teller, nach Finkelstein und Horowitz und den von uns korrigierten Wert dieser Größe (2, 16) und vergleichen wir sie mit den halbempirischen Werten der Dissoziationsenergie, die oben diskutiert worden sind (siehe 2, 10). Die Tabelle zeigt, wieviel besser der von uns korrigierte theoretische Wert mit dem empirischen zusammenfällt. Daher ist es ganz natürlich, daß gerade bei vielatomigen Molekülen das Variationsverfahren gewählt worden ist.

Tabelle 2.

	Dissoziationsenergie nach Teller	Dissoziationsenergie nach Finkelstein und Horowitz	Dissoziationsenergie. Korrigiertes Resultat	Halbempirischer Wert der Dissoziationsenergie (2, 10)
Dissoziationsenergie in Rydberg . . .	0,205	0,166	0,174	—
Abweichungen der theoretischen Daten von den halbempirischen in %	16	6	1	0,176

Wir machen uns den Umstand zunutze, daß das Variationsverfahren und die Methode der numerischen Bestimmung des Energieminimums im Falle H_2^+ gute Resultate ergeben und untersuchen nach der gleichen Methode das System H_3^{++}. Zunächst betrachten wir den Fall der linearen Anordnung der Kerne (Fall I, siehe Abt. 1, l. s.), dann berechnen wir (Fall II) das dreieckige Modell und vergleichen die Ergebnisse, zu denen wir gelangen.

§ 3. Die Energie des linearen Modells des Ions H_3^{++}.

Wenn wir damit rechnen, daß $R_{ab} = R_{ac} = R$ und $R_{ac} = 2R$, so erhalten wir aus der allgemeinen Energieformel (1, 1) die Energie des ersten Modells unseres Systems.

Die Ausdrücke (1, 2), (1, 3) und (1, 4) nehmen die Form

$$E = \min \left\{ a(\lambda, 2\lambda, \lambda) z^2 + b(\lambda, 3, 1; 2\lambda, 1, 0; \lambda, 3, 1)\, z \right\} \qquad (3, 1)$$

an, wo

$$a(\lambda, 2\lambda, \lambda) = E_0 + 1/g \left\{ 3 + 4 R_1(\lambda) + 2 R_1(2\lambda) \right\} \qquad (3, 2)$$

$$b(\lambda, 3, 1; 2\lambda, 1, 0; \lambda, 3, 1) = 5/2\,\lambda - 1/g \left\{ 3 + 4 C_2(\lambda) + 2 C_2(2\lambda) + 8 R_1(\lambda) + 4 R_1(2\lambda) + 2 R_2(\lambda, 3, 1) + R_2(2\lambda, 1, 0) \right\} \qquad (3, 3)$$

und überall die Größe

$$g = 3 + 4 S(1, \lambda) + 2 S(1, 2\lambda).$$

Die Extremalwerte der Energie wurden stückweise berechnet; durch Fixierung der einzelnen Werte für λ_n haben wir E_n nach der Formel (1, 5) bestimmt, wo für a_n und b_n die Werte, aus (3, 2) und (3, 3) errechnet, für $\lambda = \lambda_n$ genommen wurden.

In der numerischen Berechnung der Koeffizienten a und b wurden folgende Näherungen angenommen: In den Ausdrücken der Integrale $R_2(\lambda, 3, 1)$ und $R_2(2\lambda, 1, 0)$ wurden die Glieder mit $E_i(-4\lambda)$ vernachlässigt [siehe Abt. I, Formel (5), Integrale R_3 und R_4]; fast für das ganze Gebiet um λ, wo unsere Methode Gültigkeit hat, ist diese Näherung gerechtfertigt, in Anbetracht dessen, daß der Integrallogarithmus $E_i(-4\lambda)$[1]) außerordentlich klein ist. Die Ausrechnung zeigt, daß der Fehler, der durch diese Vernachlässigung begangen wird, eine kleine Größe höherer Ordnung ist. Wenn wir $b = \bar{b} + \Delta(\lambda)$ setzen, so ist z. B.

$$\Delta(2{,}0) = -0{,}0002399, \quad \Delta(2{,}25) = -0{,}0002387$$

und beim Anwachsen von λ $\Delta(\lambda) \to 0$.

Bei Verwendung der errechneten Integrale C und R in den Ausdrücken für die Koeffizienten a und b wurden sie numerisch gewonnen. Es ist leicht zu bemerken, daß, wenn $R \to \infty$, $a \to 0{,}5$ und $b \to -1$.

Auf diese Weise kommen wir im Grenzfall für unendlich weit getrennte Kerne aus (3, 1) darauf, daß $E = -0{,}5$, was auch ganz selbstverständlich ist.

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der numerischen Berechnungen. In Spalte 1 stehen die fixierten Werte des Parameters λ. Die Spalten 4 und 5 geben die den fixierten Werten entsprechenden Werte der effektiven Kernladungen und den Abstand zwischen den Kernen. Spalte 2 u. 3 stellen die Koeffizienten a und b [(3, 2) und (3, 3)] als Funktionen von λ dar. In der Spalte 3 schließlich finden sich die Extremalwerte der Energie des Systems H_3^{++} in Atomeinheiten (des linearen Modells). Somit bestimmen die Spalten 3 und 5 die Energie als Funktion des Abstandes. Die Kurve auf der Fig. 3 gibt die Energie eines Elektrons im Felde der drei linear angeordneten Kerne mit Berücksichtigung der Coulombschen Abstoßung der Kerne.

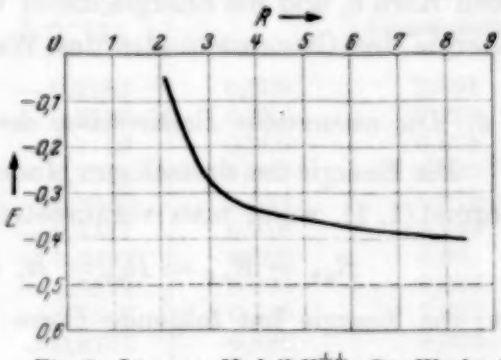


Fig. 3. Lineares Modell H_3^{++}. Die Wechselwirkungsenergie als Funktion von Kerndistanzen R (siehe I. Teil, Fig. 1, S. 543).

[1]) Siehe Jahnke-Emde, Funktionstafeln S. 83—86. Leipzig, Teubner, 1933.

Tabelle 3.

1 λ	2 $a(\lambda)$	2 $-b(\lambda)$	3 $-E=\frac{b^2}{4a}$	4 $Z(R)$	5 R Atomeinheiten
2,00	0,3397	0,5000	0,0840	0,738	2,62
2,05	0,3393	0,5135	0,1943	0,760	2,69
2,10	0,3392	0,5253	0,203	0,773	2,71
2,15	0,3390	0,5362	0,212	0,789	2,73
2,20	0,3390	0,5470	0,221	0,808	2,74
2,25	0,3391	0,5563	0,230	0,821	2,75
2,30	0,3394	0,5646	0,235	0,832	2,77
2,35	0,3398	0,5738	0,242	0,844	2,79
2,40	0,3402	0,5819	0,249	0,857	2,81
3,00	0,3536	0,6552	0,304	0,926	3,24
4,00	0,3981	0,7322	0,337	0,920	4,35
5,00	0,4329	0,7912	0,362	0,916	5,48
6,00	0,4618	0,8373	0,380	0,909	6,61
∞	0,5000	1,0000	0,500	—	∞

Der Verlauf der Kurve zeigt, daß ein Elektron im Felde dreier linear angeordneter Kerne kein stabiles quantenmechanisches System bildet, denn die Kurve der Abhängigkeit E von R enthält kein Minimum.

Es sei bemerkt, daß bei $R \to \infty$ die Energie unseres Systems nach $-0{,}5$ geht; das ist natürlich, weil wir im linearen Modell eine Wechselwirkung des Elektrons mit den Kernen a und c haben (Kern b bleibt fixiert), welche gleich Null ist, und es bleibt nur die Wechselwirkung mit dem mittleren Kern b, und die Energie dieser Wechselwirkung ist offenbar gleich der Energie des Grundzustandes des Wasserstoffatoms (d. h. $-0{,}5$).

§ 4. Die numerische Bestimmung der Energie des dreieckigen Modells H_3^{++}.

Die Energie des dreieckigen Modells H_3^{++} ergibt sich aus der allgemeinen Formel (1, 1), wenn man voraussetzt, daß

$$R_{ab} = R_{ac} = R_{bc} = R, \text{ d. h. } \lambda_{ab} = \lambda_{ac} = \lambda_{bc} = \lambda$$

ist; die Energie hat folgende Form:

$$E = \min \{z^2 E_0 + \frac{3}{\lambda} + \frac{1}{g}[3z(z-1) - 6zC_3(\lambda) + 6z(z-2)R_1(\lambda) - 6R_3(\lambda,2,0)]\} \quad (4,1),$$

weil in diesem Falle

$$\xi_a = \xi_b = \xi_c = 2, \quad \eta_a = \eta_b = \eta_c = 0$$

[vgl. Abt. I, Formel (8)]. Diese Energie (4, 1) führt wiederum zu der gleichen Formel (1, 2), und wir haben:

$$E = \min \{a(\lambda) z^2 + b(\lambda) z\}, \quad (4,2)$$

wo

$$\left.\begin{aligned} a(\lambda) &= E_0 + \frac{1}{g}\{1 + 2R_1(\lambda)\} \\ b(\lambda) &= \frac{3}{\lambda} - \frac{1}{g}\{1 + C_2(\lambda) + 4R_1(\lambda) + 2R_2(\lambda, 2, 0)\} \end{aligned}\right\} \quad (4,3)$$

und wo jetzt

$$g = 1 + 2S(1, \lambda);$$

$S(1, \lambda)$ hat den früheren Wert $(1 + \lambda + \frac{1}{3}\lambda^2)e^{-\lambda}$.

Die numerische Bestimmung der Energie und des Abstandes erfolgt nach den gleichen Formeln (1, 5) und (1, 6). Die Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse dieser numerischen Berechnungen. Die erste Spalte gibt die fixierten Werte des Parameters λ, die zweite und dritte die zahlenmäßigen Werte der Koeffizienten a und b im Ausdruck der Energie (4, 2). Die vierte Spalte zeigt die Energien des dreieckigen Modells des Systems H_3^{++} unter Berücksichtigung der Coulombschen Abstoßung des Kerns (in Atomeinheiten), die fünfte Spalte gibt den Wert der effektiven Kernladung z und schließlich stellt die sechste Spalte den Abstand R zwischen den Kernen dar, gemessen in Atomeinheiten und den fixierten Werten des Parameters und allen Größen der Spalten 4 und 5 entsprechend.

Tabelle 4[1]).

1	2	3	4	5	6
λ	$a(\lambda)$	$b(\lambda)$	Energie in Atomeinheiten $E = -\frac{b^2}{4a}$	$z(R)$	R Atomeinheiten
2,5	0,3215	— 0,5274	— 0,2161	0,836	2,991
3,0	0,3240	— 0,6021	— 0,2797	0,929	3,229
3,5	0,3372	— 0,6411	— 0,3122	0,955	3,625
4,0	0,3584	— 0,6795	— 0,3221	0,948	4,220
4,5	0,3821	— 0,7136	— 0,3340	0,934	4,819
5,0	0,4058	— 0,7447	— 0,3417	0,918	5,449
5,5	0,4247	— 0,7732	— 0,3497	0,905	6,081
6,0	0,4456	— 0,7978	— 0,3572	0,896	6,694
7,0	0,4715	— 0,8440	— 0,3647	0,895	7,821
7,5	0,4799	— 0,8618	— 0,3777	0,898	8,353
10,0	0,4790	— 0,8977	— 0,3869	0,904	11,060
∞	0,5000	— 1,0000	— 0,500		∞

Es sei bemerkt, daß für alle Abstände, welche den Werten des Parameters $\lambda < 2{,}5$ (annähernd) entsprechen, die Formel für die Bestimmung der Abstände (1, 6) schon nicht zutreffend ist. Das hängt damit zusammen,

[1]) Ein großer Teil dieser Tabelle wurde von dem Aspiranten G. Tschitaia durch arithmometrische Berechnungen zusammengestellt.

daß die Zustandsfunktion ψ schlecht als lineare Kombination der einfachen Atomzustände bei diesen Abständen approximiert werden kann, der Zustand des Systems H_3^{++}.

Allerdings kann diese Erscheinung die Feststellung der Stabilität des Systems H_3^{++} nicht behindern, da schon in einem so einfachen System wie H_2^+, wo ein Elektron zwei Protonen bindet, der Abstand der Gleichgewichtslage der Kerne $R_{ab} \simeq 2$ Atomeinheiten und $\lambda = 2{,}50$, während der zu erwartende Abstand des Gleichgewichts bedeutend größer sein muß,

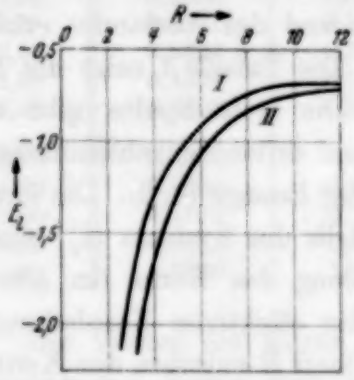


Fig. 4. Die Kurve I gibt die Elektronenenergie für H_3^{++} im I. Falle (lineares Modell ohne Kernabstoßungsenergie). Die Kurve II gibt dasselbe für ein dreieckiges Modell (II. Fall).

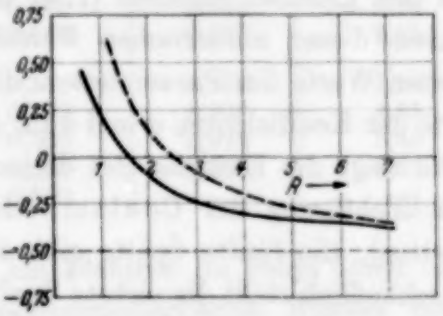


Fig. 5. Die ausgezogene Linie bezeichnet die von uns errechnete Energie des dreieckigen Modells H_3^{++}. Die punktierte Linie gibt dasselbe von Coulson.

weil noch ein Proton in Erscheinung tritt, welches von den beiden anderen abgestoßen wird [für große Abstände sind, wie oben schon bemerkt wurde, alle Formeln (1, 1), (1, 5), (1, 6) und andere vollkommen zutreffend].

Zum Vergleich der Ergebnisse der Energieberechnung beider Modelle (I, II) stellen wir die Energie des Systems H_3^{++} ohne Coulombsche Abstoßung der Kerne graphisch dar. Die Kurven I und II in der Fig. 4 geben die Werte der Elektronenenergie (H_3^{++}) des Systems (E_e) für das lineare (I) und das dreieckige (II) Modell, je nach dem Kernabstand (R).

Für große Abstände geht diese Energie, wie aus der Figur ersichtlich, zum Wert $-0{,}5$, d. h. zur Energie des Grundzustandes des Wasserstoffatoms. Für kleine Abstände nimmt sie rasch ab. Es ist interessant, daß die Elektronenenergie des dreieckigen Modells unseres Systems tiefer liegt, als die Energie des linearen Modells.

Es sei bemerkt, daß die Nichtstabilität des Systems H_3^{++} (in beiden Fällen I und II) leicht zu erklären ist, wenn man der Elektronenenergie, wie sie auf der Fig. 4 gegeben ist, die Coulombsche Abstoßungsenergie der Kerne hinzufügt. Es zeigt sich, daß die Abstoßungsenergie für jeden

Wert R größer ist als die Anziehungsenergie des Elektrons und das System infolgedessen unstabil ist.

In der Fig. 5 ist die Energie des dreieckigen Modells H_3^{++} unter Berücksichtigung der Coulombschen Kernabstoßung gegeben. Die ausgezogene Linie bezeichnet die von uns errechnete Energie, die punktierte Linie entspricht der Energie des gleichen Systems (im Zustand $1\,S$), bei dreieckiger Anordnung der Kerne; dies System hat Coulson kürzlich untersucht[1]).

Wie man sieht, liegt eine Abweichung unserer Kurve von der Kurve Coulsons vor. Leider ist der Grund für diese Abweichung nicht zu ermitteln, weil die Berechnung des Systems H_3^{++} in der genannten Arbeit nicht erläutert wird.

Die Berechnung des Zweielektronensystems der drei Zentren (d. h. H_3^{4+}) folgt in der nächsten Arbeit. Dort wird auch die Frage des homeo- und heteropolaren Zustandes dieses Systems (H_3^{+}) aufgezeigt werden.

Zusammenfassung. Die quantenmechanische Untersuchung des Systems H_3^{++} wird bis zu den numerischen Rechnungen geführt (Teil I). Es ist eine allgemeine Darstellung für die Energie dieses Systems H_3^{++} erzielt [die Form (1, 1)] und die Methode der numerischen Bestimmung der Extremalenergie bearbeitet (§ 1). Mit dem Grenzübergang zu dem System H_3^{++} wird das einfache H_2^{+}-Ion ermittelt und die Ergebnisse werden mit der Erfahrung verglichen (§ 2). (Die Übereinstimmung mit der Erfahrung ist gut.)

In §§ 3, 4 wird die numerische Rechnung des linearen und dreieckigen Modells des Systems H_3^{++} gegeben und die Unstabilität dieser Modelle bewiesen.

Tiflis, Forschungsinstitut für Physik bei der Staatsuniversität.

---

[1]) C. A. Coulson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **31** [2], 244—259, 1935, besonders S. 250—251.

Berichtigung
zu der Arbeit: Die Polarisation der Resonanzstrahlung des Calciums und ihre Beeinflussung durch schwache Magnetfelder[1]).

Von **A. Steinhäuser** in Gießen.

(Eingegangen am 18. Januar 1936.)

In der Formel S. 683 ist fälschlicherweise für ω die Frequenz eingesetzt worden, während die Kreisfrequenz $\omega = \frac{e}{2\,cm} \cdot H$ dort stehen muß[2]). Daraus ergibt sich, daß die Werte für die Lebensdauer τ in Tabelle 2 und 3 noch durch 2π zu dividieren sind. Der Mittelwert für die mittlere Lebensdauer des $2\,^1P_1$-Zustandes der Ca-Resonanzlinie ergibt sich hiernach zu $\tau = 3{,}5 \cdot 10^{-9}$ sec.

Aus den Messungen über die anomale Dispersion des Ca von Prokofjew[3]) erhält man für die mittlere Lebensdauer $\tau = 6{,}8 \cdot 10^{-9}$ sec, wenn man den von ihm zu 1,16 ermittelten f-Wert (Oszillatorenstärke) der Singulettlinie des Hg für die Resonanzlinie des Ca ebenfalls als richtig annimmt. Die Abweichung des oben gegebenen Wertes für τ von diesem läßt sich nicht etwa auf den Meßfehler der Polarisationsmessungen zurückführen. Es ist aber immerhin möglich, daß für die Herabsetzung der Lebensdauer das im Resonanzgefäß beigemischte Helium (3 mm Druck) verantwortlich zu machen ist. Einen derartigen Einfluß von zugesetzten Edelgasen konnte v. Keussler[4]) bei Hg feststellen.

---

[1]) ZS. f. Phys. **95**, 669, 1935. — [2]) Den Hinweis auf dieses Versehen verdanke ich Herrn Hanle. Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, daß sich bei P. Pringsheim: Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, 3. Aufl., S. 100, derselbe Irrtum findet, ebenso im Handb. d. Phys. XXIII/1., 2. Aufl., S. 203, wo außerdem in der Formel für die Depolarisation im Nenner der Faktor π zu viel steht. — [3]) W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **50**, 701, 1928. — [4]) V. v. Keussler, Ann. d. Phys. **82**, 793, 1927.

Beugung des Lichtes an dünnen Drähten*).

Von **Bertold Eichstädt** in Jena.

Mit 20 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Januar 1936.)

Es wird gezeigt, daß die Lage der Maxima und Minima Fresnelscher Beugungsstreifen durch die Fresnel-Kirchhoffsche Beugungstheorie, sowie durch die Sommerfeldsche und Ignatowskysche Formel sehr gut bestimmt ist. Bei besonderen Versuchsbedingungen ergeben sich bei verschieden polarisiertem Licht Streifenverschiebungen. Diese wurden bei der Beugung an ganz dünnen versilberten Quarzfäden untersucht und unter Benutzung eines Ansatzes von Raman und Krishnan mit der Theorie in Übereinstimmung gebracht.

Die klassische Fresnelsche Beugungstheorie[1]), die 1883 von Kirchhoff[2]) näher begründet wurde, gibt eine gute Erklärung der Beugungserscheinungen. Durch sie ließ sich die Beugung an Kanten, Spalten, Zylindern und kreisrunden Öffnungen oder Schirmen berechnen[3]). Neue Beugungserscheinungen, nämlich eine Abhängigkeit von der Wellenlänge, der Polarisationsrichtung des Lichtes und dem Schirmmaterial, wurden von Gouy[4]) und Wien[5]) bei der Beugung an einer Halbebene gefunden.

Die ersten strengen Lösungen des Beugungsproblems auf Grund der Maxwellschen Grundgleichungen wurden von Poincaré[6]) und Sommerfeld[7]) für die unendlich gut leitende und unendlich dünne Halbebene geliefert. Dabei ergibt sich eine von der Kante ausgehende Zylinder- oder Beugungswelle, die mit dem direkten Licht interferiert. Für parallel und senkrecht zur Kante polarisiertes Licht sind die Lichtvektoren verschieden groß, man erhält also verschiedene Intensitäten. Rubinowicz[8]) gelang es, auch bei Benutzung des Kirchhoffschen Ansatzes eine vom beugenden Rande ausgehende Beugungswelle abzuspalten.

Epstein[9]) nahm die optischen Konstanten des Schirmes und den Krümmungsradius der Kante in die Theorie auf. Mit seinem Ergebnis

*) Gekürzte Jenaer Dissertation.

[1]) A. Fresnel, Ann. chim. phys. **11**, 246, 337, 1819; siehe auch Ostwalds Klassiker 215. Bd. Leipzig 1926. — [2]) G. Kirchhoff, Wied. Ann. **18**, 663, 1883. — [3]) Cauchy, Knochenhauer, Quet, Gilbert, siehe bei Verdet, Wellentheorie des Lichts, 1881; E. Lommel 1886; Abhandl. d. königl. bayr. Akademie d. Wiss., II. Cl., XV. Bd., III. Abt., S. 530—661. — [4]) A. Gouy, C. R. **96**, 697, 1883; **98**, 1573, 1884; **100**, 977, 1885; Ann. chim. phys. **8**, 145. 1886. — [5]) W. Wien, Wied. Ann. **28**, 117, 1886. — [6]) H. Poincaré, Acta math. **16**, 297, 1892; **20**, 313, 1897. — [7]) A. Sommerfeld, Math. Ann. **47**, 317, 1896. — [8]) A. Rubinowicz, Ann. d. Phys. **53**, 257—278, 1917. — [9]) P. S. Epstein, Über die Beugung an einem ebenen Schirm unter Berücksichtigung des Materialeinflusses.

lassen sich die von Gouy beobachteten Farberscheinungen qualitativ erklären, und das errechnete Intensitätsverhältnis kommt den beobachteten Werten näher[1]), erreicht sie aber bei weitem nicht. Außerdem sind die Epsteinschen Formeln nur anwendbar bei verhältnismäßig kleinem Krümmungsradius ($^1/_6\,\mu$). Um die Beobachtungen noch besser wiederzugeben, wurde von Raman und Krishnan[2]) ein Ansatz gemacht mit Berücksichtigung des Materials, aber unendlich kleiner Dicke des Schirmes. Die Ergebnisse stimmen mit den Gouyschen Beobachtungen recht gut überein.

Große Polarisationseffekte zeigten sich mit elektrischen Wellen bei der Beugung an Gittern (Hertz-Effekt und Du Bois-Effekt). Die Beugung elektrischer Wellen an einzelnen Zylindern wurde hauptsächlich von Schaefer und seinen Mitarbeitern untersucht[3]). Die erste für optische Wellen brauchbare Ableitung, d. h. für $g/\lambda > 2$ (g = Drahtradius, λ = Wellenlänge), gab Debye[4]) für dielektrische und daran anknüpfend Spohn[5]) für metallische Kreiszylinder. Spohn beschränkt sich auf den Fall der Beugung in der Mitte des geometrischen Schattens des Beugungszylinders. Pfenninger[6]) erweiterte die Ableitungen Spohns auf das ganze Beugungsgebiet.

In einer Arbeit von Müller[7]), die sich mit der Beugung des Lichtes an dünnen Drähten befaßt, wurden experimentell erhebliche Abweichungen von der Fresnelschen Theorie festgestellt. Da sich für so große Unterschiede keine Erklärung finden läßt, soll im ersten Teil der vorliegenden Arbeit zu dieser Frage Stellung genommen werden, und zwar werden zunächst die verschiedenen Theorien miteinander verglichen, und dann dieselben mit eigenen Versuchsergebnissen. Im zweiten Teil soll auf die Beugung an äußerst dünnen Drähten näher eingegangen werden, da hier die Polarisations- bzw. Materialeffekte am ehesten erfaßbar erscheinen.

I. Teil.

1. Die Beugungstheorie nach Fresnel-Kirchhoff. Will man nach der Fresnel-Kirchhoffschen Beugungstheorie die Größe der Lichtbewegung in einem bestimmten Aufpunkt ermitteln, so muß man über den

---

[1]) Siehe Handb. d. Exper. Phys. (Wien und Harms) 1928, Tabelle S. 343. — [2]) C. V. Raman u. K. Krishnan, Proc. Roy. Soc. London (A) **116**, 254, 1927. — [3]) Siehe Zusammenstellung bei H. Spohn, Phys. ZS. **21**, 444, 469, 501, 518, 1920. — [4]) P. Debye, ebenda **9**, 775, 1908. — [5]) H. Spohn, Dissertation Breslau 1916, Zur Theorie der Polarisation ultraroter Strahlung durch Metalldrahtgitter. — [6]) H. Pfenninger, Ann. d. Phys. **83**, 753, 1927. — [7]) W. Müller, Ann. d. Phys. **11**, 177, 1931.

frei bleibenden Teil des Beugungsschirmes integrieren. Für die Beugung an einer Kante ist die Intensität gegeben durch

$$J = \frac{A^2}{(\varrho_0 + \varrho_1)^2} \cdot \frac{1}{2} \left\{ \left(\int_{-\infty}^{v'} \cos \frac{\pi}{2} v^2 \, \mathrm{d}v \right)^2 + \left(\int_{-\infty}^{v'} \sin \frac{\pi}{2} v^2 \, \mathrm{d}v \right)^2 \right\}. \qquad (1)$$

v' ist abhängig von der Lage des Aufpunktes in bezug auf die beugende Kante. Näheres ist im Lehrbuch der Optik von Drude zu ersehen[1]). Entsprechende Lösungen ergeben sich für die Beugung am Spalt und am schmalen Streifen. Dabei treten stets die sogenannten Fresnelschen Integrale auf

$$C = \int_0^v \cos \frac{\pi}{2} v^2 \, \mathrm{d}v; \qquad S = \int_0^v \sin \frac{\pi}{2} v^2 \, \mathrm{d}v, \qquad (2)$$

die in Abhängigkeit von v aufgetragen um $C = 0{,}5$ bzw. $S = 0{,}5$ pendelnde Kurven ergeben, deren Ausschläge mit wachsendem v immer kleiner und enger werden.

Die in der Einleitung erwähnten älteren Arbeiten über Fresnelsche Beugung, die auf verschiedener Auswertung dieser Integrale beruhen, sind wegen großer Rechenarbeit wenig geeignet zur Ermittlung der Beugungskurven. Auch die Verwendung der Tabellen für die Fresnelschen Integrale stößt auf Schwierigkeiten, da nur verhältnismäßig wenig Tabellenwerte vorliegen, so daß man wegen des rasch wechselnden Kurvenverlaufes nicht mehr linear interpolieren kann.

Viel brauchbarer ist daher eine graphische Auswertung mit Hilfe der Cornuschen Spirale (s. Fig. 1). Bei derselben ist S aufgetragen in Abhängigkeit von C. Die Spirale läßt sich auch aus wenig Werten recht gut zeichnen, da die Spiralbögen bei großen v-Werten durch Kreisbögen ersetzt werden können. Auf der Spirale selbst liegen dann in gleichmäßigen Abständen die v-Werte, denn für ein Bogenelement $\mathrm{d}s$ der Kurve gilt

$$\mathrm{d}s = \sqrt{\mathrm{d}C^2 + \mathrm{d}S^2} = \mathrm{d}v. \qquad (3)$$

Für den Neigungswinkel der Kurve gegen die C-Achse ist

$$\operatorname{tg} \tau = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}C} = \operatorname{tg} \frac{\pi}{2} v^2, \quad \text{d. h.} \quad \tau = \frac{\pi}{2} v^2, \qquad (4)$$

und für den Krümmungsradius

$$\varrho = \frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}\tau} = \frac{1}{\pi v}. \qquad (5)$$

---

[1]) P. Drude, Lehrbuch der Optik, Leipzig 1912, Kap. IV, §§ 3 bis 6.

Der Winkel τ gibt an, mit welcher Phase der zugehörige Lichtstrahl in P ankommt. Die geradlinige Verbindungsstrecke zweier Spiralpunkte gibt die resultierende Lichtamplitude, die durch die den beiden Endpunkten entsprechende Beugungsöffnung hervorgerufen wird. Der Winkel dieser Strecke mit der C-Achse gibt die resultierende Phase. Auf diese Weise lassen sich an der Spirale mit einem Blick die Verhältnisse überschauen und es lassen sich Bedingungen für die Lage der auftretenden Beugungsmaxima bzw. -minima aufstellen. Für die beugende Kante z. B. ist die

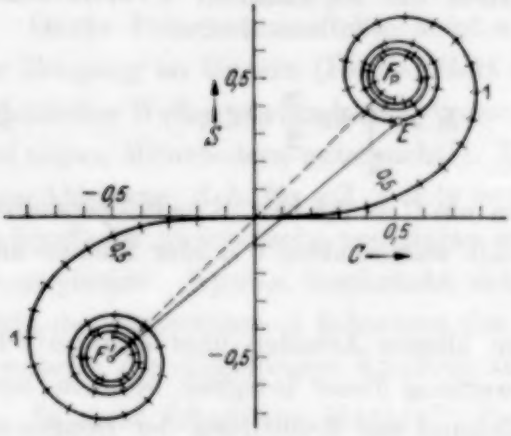


Fig. 1. Cornusche Spirale.

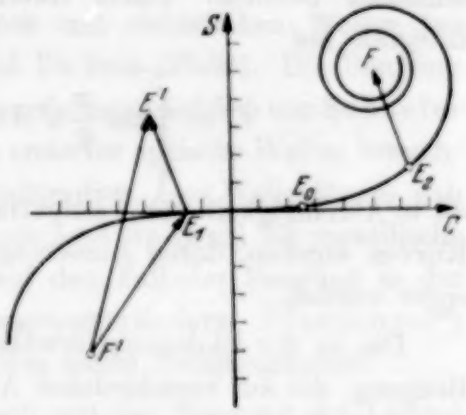


Fig. 2. Cornusche Spirale, Beugung am Draht.

im Aufpunkt P herrschende Lichtintensität charakterisiert durch das Quadrat des Vektors $F''E$, die entsprechende Phase durch den Winkel, den dieser Vektor mit der C-Achse bildet.

Je nach der Lage von E auf der Spirale, d. h. je nach der Lage des Aufpunktes in der Beobachtungsebene erhält man verschiedene Intensitäten, und zwar im Lichtgebiet Beugungsfransen, im Schatten allmählich gegen Null abnehmende Intensität (s. Fig. 3a). Es muß sein

$$\begin{aligned} &\text{für die Maxima:} \quad \tau = (\tfrac{3}{4} + 2h)\,\pi; \quad v' = \sqrt{\tfrac{3}{2} + 4h}, \\ &\text{für die Minima:} \quad \tau = (\tfrac{7}{4} + 2h)\,\pi; \quad v' = \sqrt{\tfrac{7}{2} + 4h} \end{aligned} \qquad (h = 0, 1, 2 \ldots).$$

Bedeutet a = Entfernung: Lichtquelle Q — Beugungsschirm; b = Entfernung: Beugungsschirm—Beobachtungsebene; d = Entfernung: Aufpunkt P—geometrischer Schattenrand; so ist nach Drude [S. 183, Gleichung (33)]

$$v' = d \cdot \sqrt{\frac{2a}{\lambda b\,(a+b)}} \qquad (6)$$

und es wird

$$\left.\begin{aligned} \text{für die Maxima:}\quad d &= \sqrt{\frac{2\,b\,(a+b)\,\lambda\,(h+\frac{3}{8})}{a}}, \\ \text{für die Minima:}\quad d &= \sqrt{\frac{2\,b\,(a+b)\,\lambda\,(h+\frac{7}{8})}{a}}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Ebenso einfach wie hier lassen sich für die Lage der Extremwerte bei der Beugung an engen Spalten durch die Diskussion an der Cornuschen

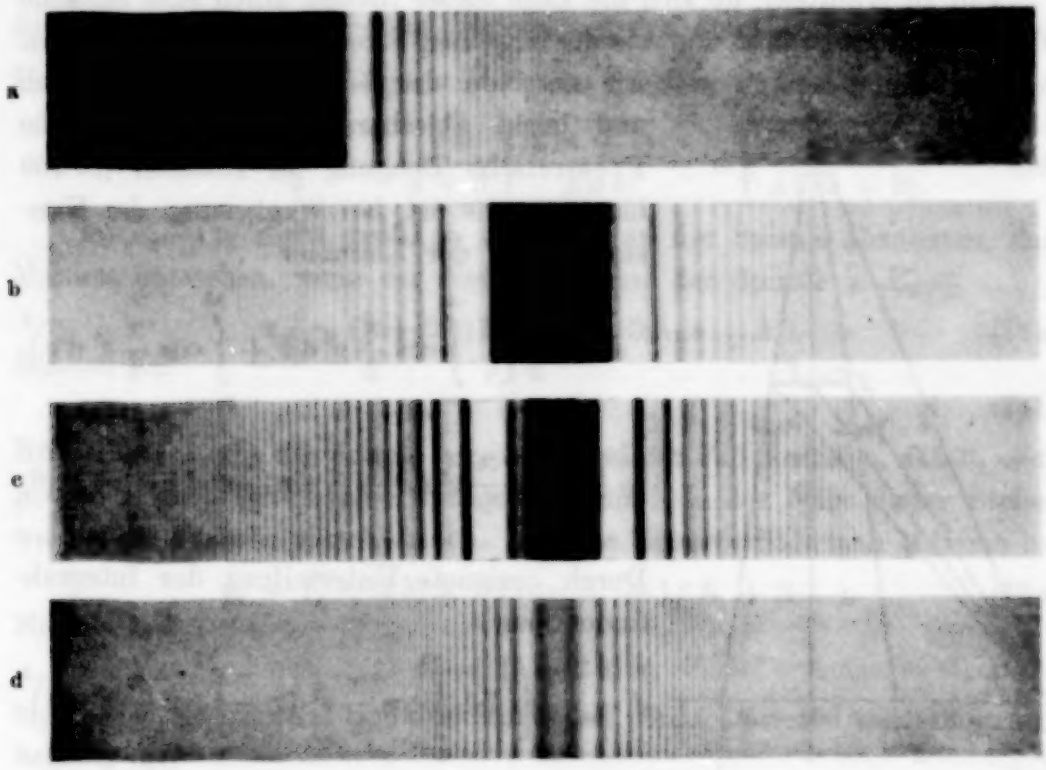


Fig. 3. Beugungsbilder (vergrößert).
a) Halbebene. b) Draht: $2g = 1$ mm. c) Draht: $2g = 0{,}5$ mm. d) Draht: $2g = 0{,}03$ mm.

Spirale einfache Bedingungen angeben. Bei der Beugung an einem verhältnismäßig breiten Schirm bzw. dicken Draht — auf die Krümmung der beugenden Kanten kommt es zunächst nicht an — treten im geometrischen Schatten äquidistante Streifen auf, deren Lagen auf die gleiche Weise durch eine einfache Formel gut angenähert bestimmt werden können. Dagegen zeigen sich im Lichtgebiet ganz unregelmäßige Beugungsfransen. Wie Fig. 2 zeigt, ergibt sich die Amplitude des Lichtes in P durch Addition der beiden Vektoren $F'E_1$ und E_2F. Eine einfache Bedingung dafür, daß $F'E'$ ein Extremwert wird, ließ sich nicht ohne weiteres angeben, und es

hatte zunächst den Anschein, als ob bei Drähten überhaupt keine einfache Gesetzmäßigkeit bestände. Etwas übersichtlicher jedoch werden die Verhältnisse bei sehr dünnen Drähten, denn hier ist die Beugungserscheinung an beiden Seiten des Drahtes ähnlich der an einer Kante, nur gibt es in gewissen Abständen Stellen, wo die Beugungsstreifen völlig verschwinden (Fig. 3c und d). Auch bei der Auswertung mit der Cornuschen Spirale ergeben sich bei punktweiser Konstruktion solche Stellen, in denen keine Fransen vorhanden sind.

Um zu ermitteln, ob sich die Lage dieser Stellen durch eine einfache Gleichung angeben läßt und wie die einzelnen Streifen selbst liegen, gehen wir aus von der bei Drude angegebenen und leicht ablesbaren Endformel für die Fresnelsche Beugung an Drähten (S. 189 bis 190). Es ist bei Weglassung der Konstanten vor der Klammer

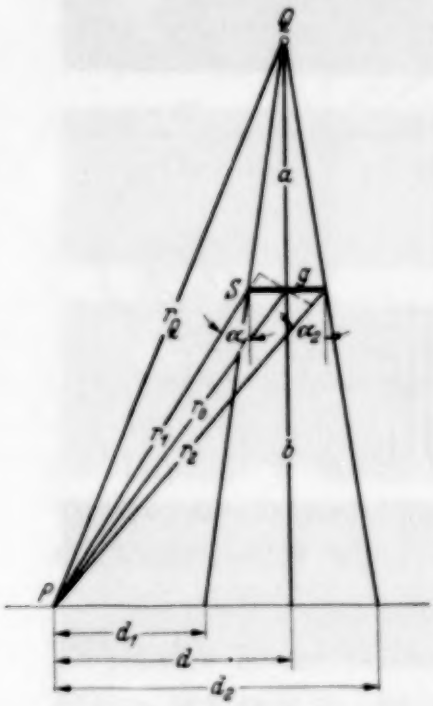


Fig. 4. Beugung am Draht vom Radius g.

$$J = \frac{1}{2}\left[\left(\int_{-\infty}^{v_1} \cos\frac{\pi}{2}v^2\,\mathrm{d}v + \int_{v_2}^{\infty} \cos\frac{\pi}{2}v^2\,\mathrm{d}v\right)^2 + \left(\int_{-\infty}^{v_1} \sin\frac{\pi}{2}v^2\,\mathrm{d}v + \int_{v_2}^{\infty} \sin\frac{\pi}{2}v^2\,\mathrm{d}v\right)^2\right]. \quad (8)$$

Durch geeignete Unterteilung der Integrale findet man

$$J = \frac{1}{2}\left[\left(1 + \int_{0}^{v_1} \cos\frac{\pi}{2}v^2\,\mathrm{d}v - \int_{0}^{v_2} \cos\frac{\pi}{2}v^2\,\mathrm{d}v\right)^2 + \left(1 + \int_{0}^{v_1} \sin\frac{\pi}{2}v^2\,\mathrm{d}v - \int_{0}^{v_2} \sin\frac{\pi}{2}v^2\,\mathrm{d}v\right)^2\right] \quad (9)$$

oder in kürzerer Schreibweise mit den Abkürzungen für Fresnelsche Integrale

$$J = \tfrac{1}{2}\left[\left(1 + C(v_1) - C(v_2)\right)^2 + \left(1 + S(v_1) - S(v_2)\right)^2\right]. \quad (9\,\mathrm{a})$$

Ist g der Drahtradius, so ist nach Fig. 4

$$\left.\begin{aligned} d_1 &= d - \frac{g(a+b)}{a}, \\ d_2 &= d + \frac{g(a+b)}{a} \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

und dementsprechend sind die Integrationsgrenzen

$$\left.\begin{aligned} v_1 &= \left(\frac{d\,a}{a+b} - g\right)\sqrt{\frac{2\,(a+b)}{\lambda\,a\,b}}, \\ v_2 &= \left(\frac{d\,a}{a+b} + g\right)\sqrt{\frac{2\,(a+b)}{\lambda\,a\,b}}. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Die Sehne $v_2 - v_1$ ist

$$v_2 - v_1 = 2\,g\sqrt{\frac{2\,(a+b)}{\lambda\,a\,b}} = \text{const.} \tag{12}$$

Sie wandert für verschiedene d-Werte auf der Spirale. Bedeutet E_0 den Halbierungspunkt des Bogens $\overset{\frown}{E_1 E_2}$, so ist sein entsprechender v-Wert

$$v_0 = \frac{v_1 + v_2}{2} = \frac{d\,a}{a+b}\sqrt{\frac{2\,(a+b)}{\lambda\,a\,b}} = d\sqrt{\frac{2\,a}{\lambda\,b\,(a+b)}}. \tag{13}$$

Ist $v_2 - v_1$ nicht groß, so ist leicht an der Spirale abzuleiten, daß Maxima entstehen, wenn der Neigungswinkel der Spirale in E_0

$$\tau_0 = (\tfrac{h}{4} + 2\,h)\,\pi \quad (h = 0, 1, 2 \ldots h_1), \tag{14a}$$

Minima bei

$$\tau_0 = (\tfrac{1}{4} + 2\,h)\,\pi. \tag{14b}$$

Rückt E_0 weiter in die Spirale herein, so wird der Fall eintreten, daß $v_2 - v_1$ gerade so groß ist wie eine Spiralumdrehung. In der Nähe dieser Stellen werden die Fransen verschwinden. Darüber hinaus erhält man Maxima bei

$$\tau_0 = (\tfrac{1}{4} + 2\,h)\,\pi \quad (h = h_1 + 1;\ h_1 + 2 \ldots), \tag{15a}$$

Minima bei

$$\tau_0 = (\tfrac{h}{4} + 2\,h)\,\pi, \tag{15b}$$

bis $v_2 - v_1$ gleich zwei Spiralumdrehungen wird. Dasselbe wiederholt sich beliebig oft.

Für die von Müller mit Verwaschungen bezeichneten Übergangstellen gilt somit

$$v_2 - v_1 = n \cdot \text{Kreisumfang} \quad (n = 1,\ 2,\ 3 \ldots). \tag{16}$$

Mit der Gleichung (5) für den Krümmungsradius ergibt sich

$$v_2 - v_1 = n \cdot 2\,\pi\,\varrho = n \cdot \frac{2}{v} = \frac{2\,n}{d}\sqrt{\frac{\lambda\,b\,(a+b)}{2\,a}} = 2\,g\sqrt{\frac{2\,(a+b)}{\lambda\,a\,b}},$$

d. h. die Übergangsstellen liegen bei

$$d = \frac{n\,\lambda\,b}{2\,g}, \tag{17a}$$

oder da

$$\frac{d}{b} = \operatorname{tg}\alpha = \alpha,$$

bei den Beugungswinkeln

$$\alpha = \frac{n\lambda}{2g}. \tag{17b}$$

Die Lage der Einzelmaxima bestimmt sich aus den Gleichungen (4) und (13), (14a), (15a) abwechselnd zu

$$d = \sqrt{\frac{2\lambda b(a+b)}{a}} \cdot \sqrt{h + \frac{5}{8}} \tag{18a}$$

und

$$d = \sqrt{\frac{2\lambda b(a+b)}{a}} \sqrt{h + \frac{1}{8}}. \tag{18b}$$

Für die Minima kommt immer die andere Gleichung als für die Maxima in Betracht.

Da es bei der Bestimmung der Beugungsfiguren meist nur auf die Lage der Fransen und nicht so auf die Intensität ankommt, kann man sich bei dünnen Drähten mit der Lagebestimmung begnügen. Außerdem ist es experimentell recht schwierig, die Intensität genau zu bestimmen und mit den theoretischen Werten zu vergleichen.

Die letzten Überlegungen sind praktisch nur verwertbar für verhältnismäßig dünne Drähte. Bei dickeren Drähten liegen die Übergangsstellen so dicht beieinander, daß nur eine geringe Anzahl von Streifen in die Zwischengebiete fällt und sich eine ganz unübersichtliche Intensitätskurve ergibt (Fig. 3b). In solchen Fällen ist man gezwungen, die Intensitätskurve aus der Cornuschen Spirale punktweise zu konstruieren, bzw. nach den entsprechenden Formeln zu berechnen.

2. Die Theorie von Ignatowsky[1]). Die Ignatowskysche Theorie will insofern einen Fortschritt bringen, als das allgemeine Integral, von dem sie ausgeht, und das dem Huygensschen Prinzip entspricht, in strenger Weise aus den Maxwellschen Gleichungen abgeleitet wurde. Ignatowsky beschränkt sich dabei auf absolut reflektierende Körper. Als Endresultat erhält er einen längeren Ausdruck [s. Ignatowsky, S. 891, Gleichung (6a)], der sich bei geeigneter Zusammenfassung viel einfacher schreiben läßt, nämlich

$$J = \tfrac{1}{2}\{[1 + C(q-m) - C(q+m)]^2 + [1 + S(q-m) - S(q+m)]^2\}. \tag{19}$$

Diese Gleichung stimmt mit dem Resultat (9a) der Fresnel-Kirchhoffschen Theorie überein, wenn $v_1 = (q-m)$; $v_2 = q+m$ [s. Gleichung (11)]. Man kann sich leicht überzeugen, daß das tatsächlich der Fall ist,

[1]) W. v. Ignatowsky, Ann. d. Phys. **23**, 875, 1907.

wenn man in den Ausdrücken für q und m bei Ignatowsky statt der Entfernung Lichtquelle—Aufpunkt $a + b$ setzt und statt der Entfernung Drahtmitte—Aufpunkt die Größe b.

Man braucht also nur in den spitzen rechtwinkligen Dreiecken ($\sim 1^0$) der Fig. 4 die Hypothenusen durch die Katheten zu ersetzen, um völlige Übereinstimmung zwischen Fresnel und Ignatowsky zu erhalten.

3. Die Sommerfeldsche Beugungstheorie. — a) Beugung an der Halbebene. Sommerfeld behandelt den Fall, daß eine ebene Welle auf einen ebenen, unendlich dünnen und unendlich gut leitenden Schirm auffällt, der durch eine geradlinige Kante begrenzt ist. Mit Hilfe der Maxwellschen Grundgleichungen und unter Berücksichtigung der für den unendlich gut leitenden Schirm geltenden Grenzbedingungen kommt er zu einer strengen Lösung für das Gebiet der äußeren Beugung

$$u_{\pi,\sigma} = e^{i k r \cos(\varphi - \varphi_0)} + \frac{1+i}{4i\sqrt{\pi}} \frac{e^{-ikr}}{\sqrt{kr}} \left[\pm \frac{1}{\cos\frac{1}{2}(\varphi+\varphi_0)} - \frac{1}{\cos\frac{1}{2}(\varphi-\varphi_0)} \right], \quad (20)$$

für das Schattengebiet

$$u_{\pi,\sigma} = \frac{1+i}{4i\sqrt{\pi}} \cdot \frac{e^{-ikr}}{\sqrt{kr}} \left[\pm \frac{1}{\cos\frac{1}{2}(\varphi+\varphi_0)} - \frac{1}{\cos\frac{1}{2}(\varphi-\varphi_0)} \right]. \quad (21)$$

φ_0 ist der Winkel zwischen Beugungsschirm und einfallendem Strahl, r und φ die Polarkoordinaten des Aufpunktes. Wie allgemein üblich bedeutet $k = 2\pi/\lambda$.

Da $r\cos(\varphi - \varphi_0) = -b$ und $-\frac{1+i}{i} = \sqrt{2} \cdot e^{3/4 \pi i}$, kann man auch schreiben für das äußere Gebiet

$$u_{\pi,\sigma} = e^{-ikb} + \frac{e^{-i\left(kr - \frac{3}{4}\pi\right)}}{4\pi} \sqrt{\frac{\lambda}{r}} \left[\frac{1}{\cos\frac{1}{2}(\varphi-\varphi_0)} \mp \frac{1}{\cos\frac{1}{2}(\varphi+\varphi_0)} \right]. \quad (20a)$$

oder

$$u_{\pi,\sigma} = e^{-ikb} + F(r, \varphi - \varphi_0) \mp F(r, \varphi + \varphi_0) \quad (20b)$$

für das Schattengebiet:

$$u_{\pi,\sigma} = \frac{e^{-i\left(kr - \frac{3}{4}\pi\right)}}{4\pi} \sqrt{\frac{\lambda}{r}} \left[\frac{1}{\cos\frac{1}{2}(\varphi-\varphi_0)} \mp \frac{1}{\cos\frac{1}{2}(\varphi+\varphi_0)} \right] \quad (21a)$$

oder

$$u_{\pi,\sigma} = F(r, \varphi - \varphi_0) \mp F(r, \varphi + \varphi_0). \quad (21b)$$

Das Glied e^{-ikb} gibt die ungestörte Welle wieder, während das Glied mit der eckigen Klammer eine Zylinderwelle bedeutet, die sich von der beugenden Kante aus senkrecht ausbreitet. Die Beugungsfigur entsteht

also als Interferenz des direkten Lichtes mit der Zylinderwelle. Diese ist wegen des Faktors $\sqrt{\lambda/r}$ an Intensität gering und nimmt nach beiden Seiten gleichmäßig ab, weil $\cos\frac{1}{2}(\varphi - \varphi_0)$ nach beiden Seiten gleichmäßig zunimmt, während $\frac{1}{\cos\frac{1}{2}(\varphi + \varphi_0)}$ zunächst noch nicht in Betracht kommt, Denn bei kleinen Beugungswinkeln ist $F(r, \varphi + \varphi_0) \gg F(r, \varphi - \varphi_0)$ und es verbleibt

$$u_{\pi,\sigma} = e^{-ikb} + \frac{e^{-i\left(kr - \frac{3}{4}\pi\right)}}{4\pi}\sqrt{\frac{\lambda}{r}} \cdot \frac{1}{\cos\frac{1}{2}(\varphi - \varphi_0)}. \tag{22}$$

Die Beugungswelle eilt hiernach in der Phase der Primärwelle um $\frac{3}{4}\pi$, d. h. $\frac{3}{8}\lambda$ voraus. Ist r die Entfernung Kante—Aufpunkt, so ist für die Maxima:

$$r_Q = a + r - (h\lambda + \tfrac{3}{8}\lambda), \qquad r = \sqrt{b^2 + d^2}, \qquad r_Q = \sqrt{(a+b)^2 + d^2}.$$

Da d gegenüber b bzw. $(a + b)$ stets verhältnismäßig klein ist, so kann man schreiben

$$r = b + \frac{d^2}{2b}; \qquad r_Q = (a+b) + \frac{d^2}{2(a+b)}.$$

Dabei ist die durchaus statthafte Annahme gemacht

$$d^4 \ll b^4$$

bzw.

$$d^4 \ll (a+b)^4.$$

Setzt man r und r_Q in die erste Gleichung für r_Q ein und löst nach d auf, so erhält man

$$d = \sqrt{\frac{2b\lambda(a+b)}{a}}\sqrt{h + \frac{3}{8}} \qquad (h = 0, 1, 2 \ldots). \tag{23}$$

Wie man sieht, ist das das gleich Resultat, wie es oben als Gleichung (7) nach Fresnelscher Art erhalten wurde.

b) Beugung an Drähten. Da der Einfluß der Krümmung der beugenden Kante bei der Beugung zunächst von untergeordneter Bedeutung ist (Arkadiew, s. oben), liegt der Gedanke nahe, wenngleich es mathematisch nicht korrekt ist, die Beugung am Draht aufzufassen als Beugung an zwei völlig voneinander unabhängigen Kanten. Man hat dann die Welle des direkten Lichtes und zwei von den Drahträndern ausgehende Zylinderwellen. Durch Interferenz der drei Wellen entsteht dann die beobachtbare Lichtverteilung.

Bezeichnet man bei der Beugung an der Kante die Beugung im Schatten als innere, die andere als äußere Beugung, so muß man beachten, daß bei der äußeren Beugung die Größe $\cos\frac{1}{2}(\varphi - \varphi_0)$ positiv, bei der inneren Beugung negativ ist. Im folgenden beschränken wir uns wieder auf den Fall senkrechter Inzidenz, also $\varphi_0 = 90^0$.

Bezeichnet man den Beugungswinkel mit α, ohne ihm einen bestimmten Drehsinn zu geben, sondern gibt man den trigonometrischen Funktionen das entsprechende Vorzeichen, so ist für die äußere Beugung nach Gleichung (20a)

$$u_{\pi,\sigma} = e^{-ikb} + e^{-i\left(kr-\frac{3}{4}\pi\right)} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2\pi kr}} \left\{ \frac{1}{\sin\frac{\alpha}{2}} \pm \frac{1}{\cos\frac{\alpha}{2}} \right\} \tag{24}$$

und nach Gleichung (21a) für die innere Beugung

$$u_{\pi,\sigma} = e^{-i\left(kr-\frac{7}{4}\pi\right)} \cdot \frac{1}{2\sqrt{2\pi kr}} \left\{ \frac{1}{\sin\frac{\alpha}{2}} \mp \frac{1}{\cos\frac{\alpha}{2}} \right\}. \tag{25}$$

Die innere Beugungswelle ist also gegenüber der äußeren um π bzw. $\lambda/2$ in der Phase verschieden und eilt der direkten Welle um $\frac{7}{4}\pi$ voraus. Bei hinreichend entferntem Aufpunkt haben die von den beiden Kanten ausgehenden Strahlen für einen Aufpunkt praktisch die gleichen Beugungswinkel α, sie sind also nahezu parallel.

Für den Punkt P ergibt sich dann

$$\left.\begin{aligned} u_{\pi,\sigma} = e^{-ikb} &+ \frac{e^{-i\left(kr_1-\frac{3}{4}\pi\right)}}{2\sqrt{2\pi kr_0}} \left\{ \frac{1}{\sin\frac{\alpha}{2}} \pm 1 \right\} \\ &+ \frac{e^{-i\left(kr_2-\frac{7}{4}\pi\right)}}{2\sqrt{2\pi kr_0}} \left\{ \frac{1}{\sin\frac{\alpha}{2}} \mp 1 \right\}. \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

Nach Fig. 4 ist ersichtlich

$$r_1 = r_0 - g\sin\alpha; \quad r_2 = r_0 + g\sin\alpha. \tag{27}$$

Wird r_1 und r_2 in Gleichung (26) eingesetzt und kann man außerdem noch schreiben $\sin\alpha = \alpha$, so ergibt sich nach einigen Umformungen

$$u_{\pi,\sigma} = e^{-ikb} + \frac{e^{-i\left(kr_0-\frac{5}{4}\pi\right)}}{2\pi\alpha} \sqrt{\frac{\lambda}{r_0}} \left[2\sin(kg\alpha) \mp i\alpha\cos(kg\alpha)\right]. \tag{28}$$

Hieraus läßt sich nun folgendes ersehen: Die Amplitude s ist für verschieden polarisiertes Licht verschieden groß. Jedoch ist wegen des Faktors α

im zweiten Gliede in der Klammer der Unterschied sehr gering. Bei weit entferntem Aufpunkt (etwa wie bei Müller, $a = 750$ mm, $b = 750$ mm) ist für das ganze beobachtbare Streifengebiet $\alpha < 1^0$. Das zweite Glied in der Klammer kann also für diesen Fall vernachlässigt werden.

$\sin kg\alpha$ ist zunächst positiv und wechselt mit wachsendem α bei bestimmten Werten sein Vorzeichen. Er verschwindet bei

$$kg\alpha = n \cdot \pi \quad (n = 1, 2, 3 \ldots)$$

bzw. bei

$$\alpha = \frac{n\lambda}{2g}. \tag{29}$$

Bei diesen α-Werten heben sich die beiden Beugungswellen gerade auf und es wirkt nur das direkte Licht, es verschwinden die Beugungsstreifen. Das sind die von Müller mit Verwaschungen bezeichneten Stellen, und wie man sieht, erhält man die gleiche Formel wie aus der Fresnelschen Theorie [s. Gleichung (17b)].

Bei positivem $\sin kg\alpha$ wirken die beiden Beugungswellen zusammen wie eine vom Drahtmittelpunkt ausgehende Welle mit einer Phasenvoreilung von $\frac{5}{4}\pi$, d. h. $\frac{5}{8}$ Wellenlänge. Ist $\sin kg\alpha$ negativ, so ergibt sich, da

$$-e^{-i\left(kr-\frac{5}{4}\pi\right)} = e^{-i\left(kr-\frac{9}{4}\pi\right)} = e^{-i\left(kr-\frac{\pi}{4}\right)},$$

eine resultierende Welle mit einer Phasenvoreilung von $\frac{9}{4}\pi$ bzw. $\frac{\pi}{4}$, d. h. von $\frac{2}{8}$ bzw. $\frac{1}{8}$ Wellenlänge.

Die Lage der Beugungsmaxima läßt sich somit leicht berechnen. Es ist

$$r_Q = a + r_0 - \delta r_0, \qquad \begin{aligned} r_Q &= \sqrt{(a+b)^2 + d^2} \\ r_0 &= \sqrt{b^2 + d^2}. \end{aligned}$$

Es soll nicht nach d sondern nach $\delta r_0/\lambda$, der optischen Wegdifferenz in Wellenlängeneinheiten, aufgelöst werden. Dann ist

$$\frac{\delta r_0}{\lambda} = \frac{\sqrt{b^2 + d^2} + a - \sqrt{(a+b)^2 + d^2}}{\lambda}, \tag{30}$$

bei $a = \infty$:

$$\frac{\delta r_0}{\lambda} = \frac{\sqrt{b^2 + d^2} - b}{\lambda}. \tag{31}$$

Bei kleinen Beugungswinkeln erhält man die Näherung

$$\frac{\delta r_0}{\lambda} = \frac{d^2 a}{2\lambda b(a+b)}, \tag{32}$$

bei $a = b$:

$$\frac{\delta r_0}{\lambda} = \frac{d^2}{4a\lambda};$$

bei $a = \infty$:

$$\frac{\delta r_0}{\lambda} = \frac{d^2}{2b\lambda}.$$

Wie aus obigem ersichtlich, muß theoretisch für die bezüglichen Bereiche jeweils

$$\frac{\delta r_0}{\lambda} = h + \frac{5}{8} \qquad (h = 0, 1, 2 \ldots) \tag{33}$$

oder

$$\frac{\delta r_0}{\lambda} = h + \frac{1}{8}$$

sein.

Dann stimmen aber Gleichung (32) und Gleichung (18a, b) überein. Die ganze Beugungsfigur ist also sowohl in bezug auf die Lage der Verwaschungsstellen [s. Gleichung (17b) und (29)] als in bezug auf die Lage der einzelnen Streifen eindeutig festgelegt, und es hat sich nach Fresnel, Ignatowsky und Sommerfeld völlige Gleichheit ergeben.

4. Die Arbeit von Müller. Müller machte Aufnahmen Fresnelscher Beugung an Drähten mit verschiedenen Dicken und verschiedenen Abständen a und b. Es zeigte sich, daß das Material der Drähte, ob metallisch oder dielektrisch ohne Einfluß auf das Beugungsbild war. Es traten Schwebungen auf in der Art, wie sie schon oben aus den Theorien ermittelt worden sind.

Schließlich wurden die experimentellen Ergebnisse mit der Fresnelschen und Ignatowskyschen Theorie verglichen. In Fig. 5 sind die von Müller veröffentlichten Kurven wiedergegeben. Da das Registrierphotometer in bezug auf die Größe der Ausschläge nicht verzeichnungsfrei arbeitet, können die Photometerausschläge nicht mit den errechneten Intensitäten verglichen werden. Quantitativ vergleichbar sind nur die Abszissen.

Wie man sieht, bestehen bei dünnen Drähten ganz erhebliche Abweichungen zwischen den Photometerkurven und den nach Fresnel berechneten Kurven. Auf diese Unterschiede soll im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden.

Die Kurven nach Fresnel und Ignatowsky stimmen im wesentlichen überein, jedoch sind kleine Unterschiede z. B. bei den Kurven e und h feststellbar.

Wie bereits gezeigt wurde, besteht der Unterschied zwischen dem Ergebnis nach Fresnel und dem von Ignatowsky einzig und allein darin, daß bei Ignatowsky statt der Katheten b und $a + b$ die Hypotenusen R und r_1 stehen. Um ermessen zu können, wie stark sich das auswirkt, muß man bedenken, daß bei einem Wert von $b = 750$ mm, wie ihn

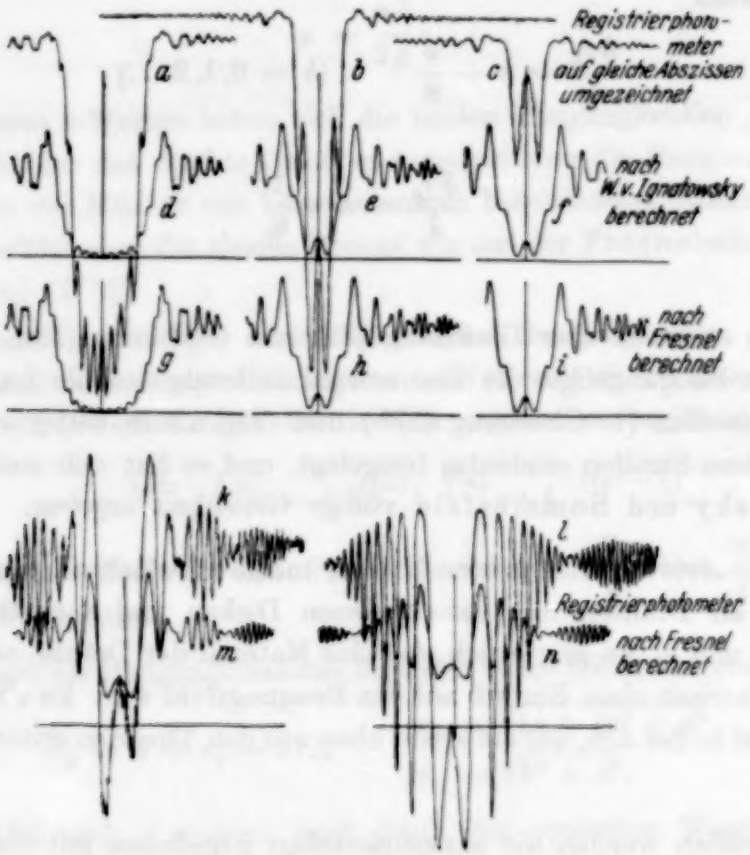


Fig. 5. Beugung an Drähten
(aus der Arbeit von W. Müller, Ann. d. Phys. 11, 187, 1931).

Müller verwendet, sich die Gesamtheit der beobachtbaren Fransen in einem Gebiet von weniger als 1^0 vom Draht aus gesehen rechts und links vom Zentralstreifen befindet. Je größer d, um so größer sind die Möglichkeiten, daß die beiden Formeln verschiedene Werte ergeben. Für das zweite Müllersche Beispiel ist bei $d = 5$ mm, d. h. einem soweit außerhalb liegenden Kurvenpunkt, wie er in der Müllerschen Figur bereits nicht mehr errechnet ist,

1. nach Fresnelscher Berechnung

$$d = 5\text{ mm}, \quad g = 0{,}25\text{ mm},$$
$$a = 750\text{ mm}, \quad \lambda = 0{,}000\,546\,1\text{ mm},$$
$$b = 750\text{ mm}, \quad a + b = 1500\text{ mm}.$$

und hieraus

$$v_2 = 8{,}594\,01,$$

2. nach Ignatowsky

$$d = 5\text{ mm}, \quad g = 0{,}25\text{ mm},$$
$$s = 750\text{ mm}, \quad \lambda = 0{,}000\,546\,1\text{ mm},$$
$$R = 750{,}02\text{ mm}, \quad r_1 = 1500{,}01\text{ mm}$$

und

$$q + m = 8{,}593\,88.$$

Die Werte von v_2 und $q + m$ haben also Differenzen von $\Delta v < 0{,}0002$. Ganz Entsprechendes gilt für v_1 und $q - m$. Bei Berücksichtigung dieser Δv-Werte können unter ungünstigsten Verhältnissen die nach den beiden Theorien errechneten Intensitäten sich nur verhalten wie 1 : 1,001, die Unterschiede sind also ganz minimal. Wenn bei Müller die beiden Vergleichskurven nicht völlig übereinstimmen, so kann das nur an Interpolations- und Aufrundungsfehlern liegen, die bei den so umfangreichen Ausrechnungen nach Ignatowskyscher Art notwendigerweise eintraten. Man kann also sagen, daß die Ignatowskysche Theorie kein anderes Resultat liefert als die Fresnel-Kirchhoffsche Theorie.

5. Experimentelle Prüfung der theoretischen Ergebnisse. — a) Versuchsanordnung. Zur experimentellen Prüfung der durch die Theorien erhaltenen Ergebnisse wurde im wesentlichen die Müllersche Versuchsanordnung gebraucht. Eine Quecksilber-Hochdruck-Lampe Hg der Firma Schott u. Gen., Jena, beleuchtete den Präzisionsspalt Q (s. Fig. 6).

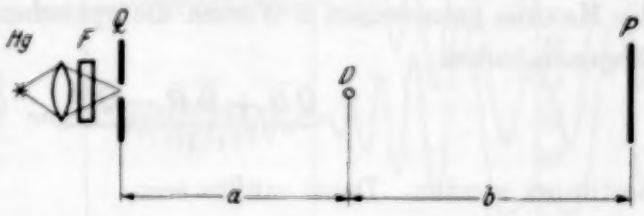


Fig. 6. Versuchsanordnung.

Mit einem Farbfilter F wurde die grüne oder blaue Hg-Linie (5461 oder 4358 Å) herausgegriffen. Auf der Mattscheibe bzw. photographischen Platte P zeigten sich dann die durch den Beugungsschirm D hervorgerufenen Beugungsfransen.

Um möglichst gute Beugungsaufnahmen an Kanten oder Drähten zu erhalten, d. h. Aufnahmen, auf denen recht viele Streifen sichtbar sind,

muß man den Beleuchtungsspalt sehr eng machen und ihn zum Draht genau parallel stellen. Die Spaltbreite betrug etwa 0,008 mm. Der Spalt war auf einem Teilkreis drehbar angebracht. Um die beste Spaltstellung zu ermitteln, wurden mehrere gleiche Aufnahmen gemacht mit geringen Drehungen des Spaltes. Im günstigsten Falle konnten bis etwa 100 Streifen auf jeder Seite des Drahtes gezählt werden. Schon bei Drehung des Spaltes um $0{,}1^0$ zeigte sich eine wesentliche Verschlechterung. Als Aufnahmematerial wurden lichthoffreie Perutz-Spezial-Fliegerplatten gewählt. Die Belichtungszeiten lagen zwischen 15 Minuten und 6 Stunden.

b) Beugung an einer Kante. Bei der Beugung an einer Kante erhält man vom ersten Beugungsmaximum aus einen allmählichen Lichtabfall in den geometrischen Schatten. Die geometrische Schattengrenze ist nicht irgendwie gekennzeichnet und man kann die Formeln (7) bzw. (23) experimentell nicht prüfen, da hierin die Größe d die Entfernung der Maxima von der geometrischen Schattengrenze ist.

Als einzige Möglichkeit verbleibt, die Beugung an einem breiten Band zu untersuchen, das so breit sein muß, daß man die Beugung an den beiden Kanten als voneinander unabhängig betrachten kann. Auf diese Weise erhält man ein breites von Beugungsfransen umsäumtes Schattengebiet, bei dem man je zwei entsprechende Fransen zueinander in Beziehung setzen kann. Die Streifenabstände $2\,d$ für zwei Lichtmaxima lassen sich durch Kombination der drei Gleichungen (s. Fig. 4)

$$r_Q = \sqrt{a^2 + g^2} + r_1 - \delta r_1, \qquad r_Q = \sqrt{(a+b)^2 + d^2}, \qquad r_1 = \sqrt{b^2 + (d-g)^2}$$

und Auflösen nach d auf elementare Weise ermitteln. Im folgenden soll wieder der umgekehrte Weg beschritten werden, daß nämlich aus den für die Maxima gemessenen d-Werten die optischen Wegdifferenzen in Wellenlängeneinheiten

$$\frac{\overline{QS} + \overline{SP} - \overline{QP}}{\lambda} = \frac{\delta r_1}{\lambda}$$

bestimmt werden. Dann müßte sein

$$\frac{\delta r_1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda}\left(\sqrt{a^2 + g^2} + \sqrt{b^2 + (d-g)^2} - \sqrt{(a+b)^2 + d^2}\right) = h + \frac{3}{8}$$

bzw.

$$\frac{\delta r_1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda}\left(\frac{g^2}{2a} + \frac{(d-g)^2}{2b} - \frac{d^2}{2(a+b)}\right) = h + \frac{3}{8}. \tag{34}$$

Für die experimentelle Durchführung kommt es zunächst darauf an, ein recht genau gleichmäßig breites Metallband zu bekommen. Bei genauem

Tabelle 1. $a = 1000$ mm; $b = 1000$ mm; $\lambda = 5461$ Å; $2g = 12{,}078$ mm.

Streifen Nr.	d gemessen in mm					d (Mitt.)	$\delta r_1/\lambda$ exp.	$\delta r_1/\lambda$ theor.
1	12,951	12,953	12,939	12,916	12,957	12,943	0,342	0,375
2	13,788	13,808	13,813	13,823	13,812	13,809	1,372	1,375
3	14,352	14,341	14,343	14,355	14,348	14,348	2,359	2,375
4	14,789	14,795	14,792	14,795	14,792	14,792	3,372	3,375
5	15,154	15,169	15,167	15,170	15,169	15,166	4,367	4,375
6	15,500	15,509	15,504	15,507	15,498	15,504	5,373	5,375
7	15,803	15,808	15,818	15,811	15,811	15,810	6,374	6,375
8	16,085	16,084	16,086	16,091	16,090	16,087	7,356	7,375
9	16,345	16,352	16,353	16,350	16,355	16,349	8,351	8,375
10	16,601	16,601	16,606	16,601	16,608	16,603	9,374	9,375
11	16,825	16,833	16,841	16,835	16,863	16,839	10,377	10,375
12	17,053	17,066	17,053	17,059	—	17,058	11,353	11,375

Durchmessen mit dem Meßmikroskop fand sich ein Stahlband (0,1 mm dick), das über eine Länge von über 20 mm eine bis auf 0,01 mm gleiche Breite besaß. Ob die Messung der Abstände von je zwei einander entsprechenden Lichtmaxima bzw. Schwärzungsmaxima mit dem Meßmikroskop genügend genau ausgeführt werden könnte, erschien zunächst zweifelhaft, da man keinen genau definierten Einstellort hat, sondern die Mitte des Streifens abschätzen muß. Bei der praktischen Durchführung zeigte sich jedoch, daß man zu recht guten Ergebnissen kam. Es seien hier (Tabelle 1) fünf Durchmessungen einer Aufnahme wiedergegeben. Die experimentellen und theoretischen Werte stimmen sehr gut überein, so daß die Phasenvoreilung der Beugungswelle um $\frac{3}{8}\lambda$ gesichert zu sein scheint.

c) Die Beugung an Drähten. Zur Ermittlung der vollständigen theoretischen Beugungskurven wurde eine große Cornusche Spirale gezeichnet und aus ihr Punkt für Punkt die Intensitätskurve ermittelt.

Fig. 7 zeigt eine Gegenüberstellung der experimentell erhaltenen Registrierphotometerkurve und der theoretischen Kurve bei jeweils zwanzigfacher Vergrößerung. Wie man sieht, stimmen beide Kurven entgegen dem Befund von Müller sehr gut überein. Die Versuchsdaten waren so gewählt, daß sie denen der letzten Kurve von Müller entsprachen. Der

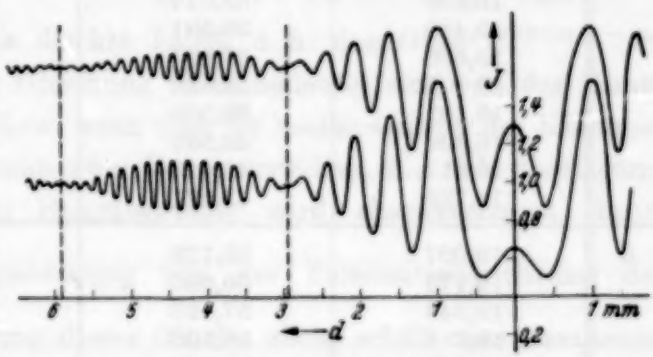


Fig. 7. Intensitätskurven.
Kupferdraht 0,138 mm. $a = 75$ cm. $b = 75$ cm.
Obere Kurve: Registrierphotometerkurve.
Untere Kurve: Aus der Cornuschen Spirale ermittelt.

Tabelle 2. Ag-Draht; $2g = 0{,}23$ mm; $a = b = 750$ mm; $\lambda = 5461$ Å.

	$2d$ (Mittel)	$\delta r_0/\lambda$ (exp.)	$\delta r_0/\lambda$ (theor.)	$\frac{n\lambda b}{g}$
1	(1,857)	(0,526)	0,625	
	(3,156)	(1,520)	1,625	
				3,56
2	(3,744)	(2,139)	2,125	
	4,520	3,118	3,125	
	5,187	4,106	4,125	
	5,781	5,100	5,125	
	6,323	6,101	6,125	
	6,868	7,198	7,125	
				7,12
3	7,507	8,600	8,625	
	7,935	9,608	9,625	
	8,336	10,603	10,625	
	8,721	11,606	11,625	
	9,092	12,614	12,625	
	9,451	13,630	13,625	
	9,786	14,614	14,625	
	10,125	15,642	15,625	
				10,68
4	11,183	19,084	19,125	
	11,475	20,094	20,125	
	11,764	21,118	21,125	
	12,036	22,105	22,125	
	13,307	23,114	23,125	
	12,571	24,115	24,125	
	12,822	25,087	25,125	
	13,087	26,135	26,125	
	13,332	27,123	27,125	
	13,577	28,127	28,125	
				14,24
5	14,838	33,597	33,625	
	15,059	34,604	34,625	
	15,278	35,619	35,625	
	15,485	36,591	36,625	
	15,698	37,605	37,625	
	15,907	38,612	38,625	
	16,107	39,588	39,625	
	16,309	40,589	40,625	
	16,513	41,610	41,625	
	16,722	42,671	42,625	
				17,80
6	19,007	55,129	55,125	
	19,173	56,095	56,125	
	19,348	57,123	57,125	
	19,513	58,103	58,125	
	19,688	59,150	59,125	
	19,845	60,097	60,125	

einzige Unterschied bestand darin, daß bei Müller Silberband und hier Kupferdraht verwendet wurde. Ein Einfluß des Materials ist nicht vorhanden (s. oben). Wenn außerdem bei einem Draht Übereinstimmung zwischen

Theorie und Versuch besteht, so hätte das für ein Band erst recht der Fall sein müssen.

In der Tat konnte auch bei der Beugung an einem Silberband ($0{,}22 \times 0{,}01$ mm; $a = b = 750$ mm) zwischen Theorie und Experiment völlige Übereinstimmung erreicht werden. Dabei war es schwierig, das Silberband über eine Strecke von mehreren Zentimetern vollkommen eben aufzuspannen, was nötig ist, um störende Einflüsse des Aufspanngestelles zu vermeiden. Die Unstimmigkeiten bei Müller finden gut ihre Erklärung in der Annahme, daß die Silberbänder etwas verkantet eingebracht waren. Der praktisch verkleinerte Durchmesser bewirkt dann, daß die Verwaschungsstellen weiter nach außen rücken.

Da zur Charakterisierung der Beugungserscheinung nicht die ganze Kurve notwendig ist, wurden bei anderen Aufnahmen nur die Fransenabstände gemessen und die zugehörigen $\delta r_0/\lambda$-Werte bestimmt. In den Verwaschungen ließ sich naturgemäß nichts ausmessen. Die für die Verwaschungen berechneten Stellen paßten sich gut ein. Es sei hier nur ein Beispiel (s. Tabelle 2) wiedergegeben. Die gefundenen Werte kommen den theoretischen recht nahe und liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

II. Teil. Polarisations- und Materialeinfluß.

1. Das Sommerfeldsche Ergebnis. Nach der Sommerfeldschen Theorie ergeben sich bei der Beugung an der Halbebene für parallel und senkrecht zur Kante polarisiertes Licht verschiedene Ausdrücke. Es war

$$u_{\pi,\sigma} = e^{ikr\cos(\varphi-\varphi_0)} + \frac{e^{-i\left(kr-\frac{3}{4}\pi\right)}}{4\pi}\sqrt{\frac{\lambda}{r}}\left[\frac{1}{\cos\frac{1}{2}(\varphi-\varphi_0)} \mp \frac{1}{\cos\frac{1}{2}(\varphi+\varphi_0)}\right]. \quad (20\,a)$$

Im Schattengebiet fällt das direkte Licht, d. h. das Glied $e^{ikr\cos(\varphi-\varphi_0)}$ weg. Das zweite Glied der Gleichung (20a) bedeutet eine von der Kante ausgehende Beugungswelle, bzw. wenn man die beiden Glieder der Klammer einzeln betrachtet, so hat man zwei Beugungswellen, die sich überlagern. Die Amplitude der ersten Beugungswelle wird charakterisiert durch $\frac{1}{\cos\frac{1}{2}(\varphi-\varphi_0)}$ und ist unabhängig von der Polarisationsrichtung des Lichtes. Bei Berücksichtigung dieses Gliedes allein erhält man zusammen mit dem direkten Licht die gleichen Beugungsstreifen wie nach der Fresnel-Kirchhoffschen Theorie (s. S. 310).

Der Wert des Ausdruckes $\frac{1}{\cos\frac{1}{2}(\varphi-\varphi_0)}$ ist an der geometrischen Schattengrenze, d. h. bei $\varphi = 180^0 + \varphi_0$ unendlich groß, nimmt mit ab-

nehmendem φ ab und erreicht bei $\varphi = \varphi_0$ den Wert + 1. Dreht man den beugenden Schirm um einen gewissen Betrag um die beugende Kante, so wird sowohl φ als auch φ_0 um den gleichen Betrag geändert. Die Differenz $\varphi - \varphi_0$ bleibt dieselbe. Das bedeutet, daß es für die Beugungsfransen ohne Einfluß ist, ob der beugende Schirm senkrecht zum Strahlengang eingebracht wird oder schräg, bzw. ob der beugende Schirm unendlich dünn ist oder eine endliche Krümmung besitzt. Maßgebend ist nur die geometrisch-optische Berandung des Schirmes.

Anders verhält es sich mit der zweiten Beugungswelle. Die geometrische Schattengrenze ist nicht besonders charakterisiert außer in dem Spezialfall senkrechten Lichteinfalls, denn dann ist $\frac{1}{\cos \frac{1}{2}(\varphi + \varphi_0)} = 1$. Die Intensität der zweiten Beugungswelle hat hier ihr Minimum, nimmt nach beiden Seiten zu und erreicht erst bei größeren Beugungswinkeln Werte, die mit dem ersten Ausdruck vergleichbar werden. Die Größe $\frac{1}{\cos \frac{1}{2}(\varphi + \varphi_0)}$ wird an der Grenze der Reflexion unendlich oder, da für diesen Extremfall die Entwicklungen nicht mehr gelten, sagt man besser, die zweite Beugungswelle besitzt an der Reflexionsgrenze ihren Maximalwert.

Bei den bisher betrachteten Beugungserscheinungen (großes b) erhielt man Beugungsfransen in einem Bereich von nur etwa 2^0. Bei diesen kleinen Beugungswinkeln ist das Glied $\frac{1}{\cos \frac{1}{2}(\varphi + \varphi_0)}$ unwirksam, und es darf zwischen zwei Aufnahmen, die bei parallel oder senkrecht zur Kante polarisiertem Licht gemacht werden, kein Unterschied bestehen. Dies wurde experimentell bestätigt, und zwar an Drähten statt an Kanten wegen der besseren Möglichkeit, die Aufnahmen auszumessen.

Polarisationseffekte können nur bei größeren Beugungswinkeln auftreten und sind, abgesehen von einer Arbeit von Kalaschnikoff[1]), bisher nur subjektiv mit Hilfe von Polarisator, Analysator und Babinetschem Kompensator festgestellt worden[2]). Der Einfluß der Polarisation bei Beugungsfransen kann sich nur dann sichtbar machen lassen, wenn es gelingt, Fransen in einem wesentlich größeren Winkelbereich zu erhalten. Das ist dann möglich, wenn man den Aufpunkt ganz nahe an den beugenden Schirm verlegt, denn die Amplitude der Beugungswelle ist umgekehrt proportional $\sqrt{r}$. Bei kleinem r bzw. b wird dann die Intensität der Beugungs-

[1]) A. Kalaschnikoff, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **44**, 1912; siehe auch Handb. d. Exper.-Phys. **18**, 333, 1928. — [2]) Siehe Fußnote [4]) und [5]) auf S. 301.

wellen so groß, daß sie auch bei großen Beugungswinkeln gegenüber dem direkten Licht noch wirkt.

2. Abänderung der Sommerfeldschen Formeln durch Raman und Krishnan. Die Sommerfeldschen Formeln geben die experimentell von Gouy und Wien bei großen Beugungswinkeln erhaltenen Ergebnisse nur schlecht wieder, sowohl was die Intensität als die Phase der Beugungswelle betrifft. Bei senkrechtem Einfall ist

$$\text{in dem Gebiet } 180^0 < \varphi < 360^0: \frac{1}{\cos\frac{1}{2}(\varphi-\varphi_0)} > \frac{1}{\cos\frac{1}{2}(\varphi+\varphi_0)},$$

$$\text{im Gebiet } \varphi < 180^0: \quad <$$

Im Gebiet $180^0 < \varphi < 360^0$ wird die Phase durch die erste Beugungswelle bestimmt; es besteht also kein Phasenunterschied zwischen verschieden polarisiertem Licht. Im Gebiet $\varphi < 180^0$ wird die Phase durch das zweite Glied bestimmt. Es besteht somit wegen des Doppelvorzeichens zwischen dem senkrecht und parallel zur Kante polarisiertem Licht eine Phasendifferenz von $\pi = \lambda/2$. An der Grenze $\varphi = 180^0$ müßte theoretisch die σ-Komponente einen Phasenvorsprung von $\lambda/2$ erleiden. Die Messungen zeigen jedoch einen allmählichen Übergang der Phasendifferenz der beiden Komponenten von 0 zu π zwischen $\varphi = 270^0$ und $\varphi = 180^0$.

Um dieses Mißverhältnis zu klären, kann man einen neuen Ansatz machen. Man bedenke, daß $\frac{1}{\cos\frac{1}{2}(\varphi+\varphi_0)}$ an der Reflexionsgrenze ($\varphi = 180^0 - \varphi_0$) seinen größten Wert erreicht, also offenbar mit der Reflexion am Schirm in Zusammenhang zu bringen ist. Nach Voigt[1]) kann man deshalb für einen schwarzen (berußten) Schirm $F(r, \varphi + \varphi_0) = 0$ setzen. In der Tat konnte Savornin[2]) bei der üblichen subjektiven Beobachtungsmethode an geschwärzten Kanten einen viel geringeren Polarisationsgrad des abgebeugten Lichtes feststellen als an blanken Kanten.

Raman und Krishnan haben nun einen ganz allgemeinen Ansatz für die Beugungswelle gemacht, indem sie die Materialkonstanten des Schirmes mit in die Sommerfeldsche Rechnung einführten, bisher wohl der einzige Versuch dieser Art. Sie setzten

$$u_{\pi,\sigma} = \frac{e^{-i\left(kr-\frac{3}{4}\right)\pi}}{4\pi}\sqrt{\frac{\lambda}{r}}\left[\frac{1}{\cos\frac{1}{2}(\varphi-\varphi_0)} \mp \frac{C+iD}{\cos\frac{1}{2}(\varphi+\varphi_0)}\right]. \quad (35)$$

[1]) W. Voigt, Göttinger Nachr. 1899, S. 1. — [2]) J. Savornin, C. R. **199**, 941, 1934.

$C + iD$ bedeutet dabei bei Polarisation parallel zur Kante:

$$C_s + iD_s = -\frac{\cos\Theta - \sqrt{(\nu - i\varkappa)^2 - \sin^2\Theta}}{\cos\Theta + \sqrt{(\nu - i\varkappa)^2 - \sin^2\Theta}} = C_\pi + iD_\pi, \quad (36)$$

bei Polarisation senkrecht zur Kante

$$C_p + iD_p = \frac{(\nu - i\varkappa)^2\cos\Theta - \sqrt{(\nu - i\varkappa)^2 - \sin^2\Theta}}{(\nu - i\varkappa)^2\cos\Theta + \sqrt{(\nu - i\varkappa)^2 - \sin^2\Theta}} = C_\sigma + iD_\sigma. \quad (37)$$

Dabei sind $C_{p,s} + iD_{p,s}$ die Reflexionskoeffizienten, wie sie sich nach der Theorie der Spiegelung für den Einfallswinkel $\Theta = \frac{\pi}{2} - \varphi_0$ berechnen. Die Indizes s und p beziehen sich auf die Einfallsebene, π und σ auf die Kante. Es entsprechen daher die Indizes s und π und die Indizes p und σ einander.

Bei senkrechtem Einfall, also bei $\Theta = 0^0$, erhält man

$$C_\pi + iD_\pi = C_\sigma + iD_\sigma = \frac{\nu - i\varkappa - 1}{\nu - i\varkappa + 1},$$

$$C = \frac{\nu^2 + \varkappa^2 - 1}{\nu^2 + \varkappa^2 + 2\nu\varkappa + 1}, \qquad D = \frac{-2\varkappa}{\nu^2 + \varkappa^2 + 2\nu\varkappa + 1}.$$

Für den Sommerfeldschen Fall eines unendlich guten Leiters ist bei $\nu = C; \varkappa = \infty; C = 1; D = 0$. Es ergibt sich somit die Sommerfeldsche Formel als Spezialfall.

Raman und Krishnan haben nun für senkrechten, schrägen und streifenden Einfall nach ihrer Formel Intensität und Phase der Beugungswelle berechnet. Die Ergebnisse sind sehr gut. Insbesondere erhält man wie im Experiment den allmählichen Übergang der Phasendifferenz von 0 zu π. Bei ihren Ausrechnungen ist die Krümmung der Kante nicht berücksichtigt, sondern unendlich kleiner Krümmungsradius angenommen. Es wird zum Schluß eine Erweiterung der Arbeit mit Berücksichtigung des Krümmungsradius angekündigt. Dieselbe scheint aber bisher noch nicht veröffentlicht zu sein.

3. Anwendung auf die Beugung an Drähten. Aus experimentellen Gründen wurde hier nicht die Beugung an einer Kante sondern an dünnen, mit Silber bestäubten Quarzfäden vorgenommen. Dabei werden die Verhältnisse natürlich wesentlich komplizierter, denn man kann nicht mehr die Annahme des unendlich kleinen Krümmungsradiuses machen. Eine exakte Lösung des vorliegenden Beugungsproblems, aufbauend auf der Arbeit von Pfenninger, stößt auf erhebliche mathematische Schwierigkeiten. Bei der Pfenningerschen Versuchsanordnung liegt praktisch

Frauenhofersche Beugung vor; man hat parallel einfallendes Licht und die Beugungswinkel von den Drahträndern zum Aufpunkt sind gleich ($\alpha_1 = \alpha_2$). Im hier vorliegenden Falle, wo der Aufpunkt nahe am Draht liegt, müßte man die Rechnung mit $\alpha_1 \neq \alpha_2$ durchführen.

Um theoretisch wenigstens angenähert brauchbare Ergebnisse zu erzielen, wird man zunächst annehmen, daß man mathematisch denselben Ansatz machen kann, wie für einen schwarzen Schirm, indem man die beiden Schattengrenzen am Drahte als Ausgangsort für die Beugungswellen betrachtet. Hinzu kommt dann noch an jeder Seite des Drahtes eine Reflexionsbeugungswelle entsprechend dem Gliede mit doppeltem Vorzeichen der Gleichung (35). Die Reflexionsbeugungswelle hat man sich vorzustellen als enstanden aus dem ganzen beleuchteten Teil des Drahtes. Für jeden Punkt der beleuchteten Drahtfläche hat man einen anderen Einfallswinkel Θ (s. Fig. 8) und dementsprechend andere C- und D-Werte. Zu berücksichtigen ist, daß in der Mitte der beleuchteten Drahtfläche mehr Licht pro Flächenelement auffällt als am Rande. Andererseits ist anzunehmen, daß die der Schattengrenze naheliegenden Teile mehr zu der Reflexionsbeugungswelle beitragen, als die entfernteren.

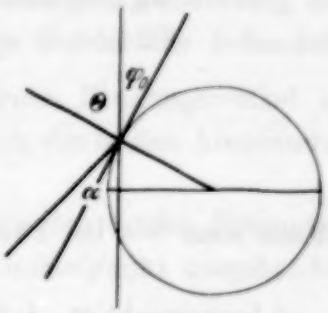


Fig. 8. Zur Entstehung der Reflexionsbeugungswelle.

Aus Fig. 8 ist leicht abzulesen $\varphi_0 = 90^0 - \Theta$; $\varphi = 270^0 \mp \alpha - \Theta$, wobei das obere Vorzeichen für äußere, das untere für innere Beugung gilt. Dann ist

$$\frac{1}{2}(\varphi - \varphi_0) = 90^0 \mp \frac{\alpha}{2}, \qquad \frac{1}{2}(\varphi + \varphi_0) = 180^0 \mp \frac{\alpha}{2} - \Theta,$$

$$\cos\frac{1}{2}(\varphi - \varphi_0) = \pm \sin\frac{\alpha}{2}, \quad \cos\frac{1}{2}(\varphi + \varphi_0) = -\cos\left(\frac{\alpha}{2} \pm \Theta\right).$$

Nimmt man bei der Reflexionsbeugungswelle für Θ einen Mittelwert und entsprechend für $C_{\pi,\sigma}$ und $D_{\pi,\sigma}$, so ergibt sich unter Benutzung der Gleichungen (35) folgender Ansatz:

$$u_{\pi,\sigma} = \frac{e^{-i\left(kr_1 - \frac{3}{4}\pi\right)}}{4\pi}\sqrt{\frac{\lambda}{r}}\left[\frac{1}{\sin\frac{\alpha_1}{2}} \pm \frac{C_{1\pi,\sigma} + iD_{1\pi,\sigma}}{\cos\left(\frac{\alpha_1}{2} + \Theta\right)}\right]$$
$$+ \frac{e^{-i\left(kr_2 - \frac{3}{4}\pi\right)}}{4\pi}\sqrt{\frac{\lambda}{r}}\left[-\frac{1}{\sin\frac{\alpha_2}{2}} \pm \frac{C_{2\pi,\sigma} + iD_{2\pi,\sigma}}{\cos\left(\frac{\alpha_2}{2} + \Theta\right)}\right]. \quad (38)$$

Bei ganz kleinem Krümmungsradius wäre zu vermuten, daß die Reflexionsbeugungswelle völlig um das Hindernis herumschlägt und auch im Schattengebiet große Werte erreicht. Bei Drähten von einigen Wellenlängen Durchmesser dagegen ist anzunehmen, daß die innere Reflexionsbeugungswelle gegenüber der äußeren an Intensität so gering ist, daß man sie vernachlässigen kann.

Dann reduziert sich Gleichung (38) zu

$$u_{\pi,o} = \frac{e^{-i\left(kr_1 - \frac{3}{4}\pi\right)}}{4\pi}\sqrt{\frac{\lambda}{r}}\left[\frac{1}{\sin\frac{\alpha_1}{2}} \pm \frac{C_{\pi,o} + iD_{\pi,o}}{\cos\left(\frac{\alpha_1}{2}+\Theta\right)}\right] - \frac{e^{-i\left(kr_2 - \frac{3}{4}\pi\right)}}{4\pi}\sqrt{\frac{\lambda}{r}}\cdot\frac{1}{\sin\frac{\alpha_2}{2}}. \tag{39}$$

Setzt man wie bei Pfenninger

$$kg\cdot\sin\alpha = m$$

und berücksichtigt, daß

so wird $$r_1 = r - g\cdot\sin\alpha; \quad r_2 = r + g\cdot\sin\alpha,$$

$$u_{\pi,o} = \frac{e^{-i\left(kr - \frac{3}{4}\pi\right)}}{4\pi}\sqrt{\frac{\lambda}{r}}\left\{e^{im}\left[\frac{1}{\sin\frac{\alpha_1}{2}} \pm \frac{C + iD}{\cos\left(\frac{\alpha_1}{2}+\Theta\right)}\right] - e^{-im}\frac{1}{\sin\frac{\alpha_2}{2}}\right\}. \tag{40}$$

Drückt man nun e^{im} und e^{-im} durch sin und cos aus und berücksichtigt, daß

$$e^{\frac{3}{4}\pi i} = \frac{1}{\sqrt{2}}(i-1),$$

so erhält man nach Trennung von Real- und Imaginärteil

$$\begin{aligned} u_{\pi,o} = \frac{e^{-ikr}}{4\pi}\sqrt{\frac{\lambda}{2r}}\Bigg\{\Bigg[&-\sin m\left(\frac{1}{\sin\frac{\alpha_1}{2}} + \frac{1}{\sin\frac{\alpha_2}{2}}\right) \mp \frac{C\sin m + D\cos m}{\cos\left(\frac{\alpha_1}{2}+\Theta\right)} \\ &- \cos m\left(\frac{1}{\sin\frac{\alpha_1}{2}} - \frac{1}{\sin\frac{\alpha_2}{2}}\right) \mp \frac{C\cos m - D\sin m}{\cos\left(\frac{\alpha_1}{2}+\Theta\right)}\Bigg] \\ + i\Bigg[&\cos m\left(\frac{1}{\sin\frac{\alpha_1}{2}} - \frac{1}{\sin\frac{\alpha_2}{2}}\right) \pm \frac{C\cos m - D\sin m}{\cos\left(\frac{\alpha_1}{2}+\Theta\right)} \\ &- \sin m\left(\frac{1}{\sin\frac{\alpha_1}{2}} + \frac{1}{\sin\frac{\alpha_2}{2}}\right) \mp \frac{C\sin m + D\cos m}{\cos\left(\frac{\alpha_1}{2}+\Theta\right)}\Bigg]\Bigg\}, \end{aligned} \tag{41}$$

oder kürzer geschrieben:

$$u_{\pi,\sigma} = \frac{e^{-ikr}}{4\pi}\sqrt{\frac{\lambda}{2r}}\{M_1 + iM_2\}. \tag{42}$$

Für die Phase ergibt sich dann

$$\operatorname{tg}\Delta_{\pi,\sigma} = \frac{M_2}{M_1}. \tag{43}$$

An den Verwaschungsstellen werden die Gleichungen etwas einfacher.

4. Numerische Auswertung. Vor einer zahlenmäßigen Auswertung der Gleichungen (42) und (43) seien erst noch einige Sonderfälle behandelt.

1. Bei weit entferntem Aufpunkt und kleinem Beugungswinkel ist $\alpha_1 = \alpha_2$; $F(r, \varphi + \varphi_0) = 0$. Dann ist $u_\pi = u_\sigma$, d. h. die beiden Amplituden sind gleich.

Nach Gleichung (28) besteht zwischen der von den beiden Beugungswellen resultierenden Welle und einer vom Drahtmittelpunkt ausgehenden

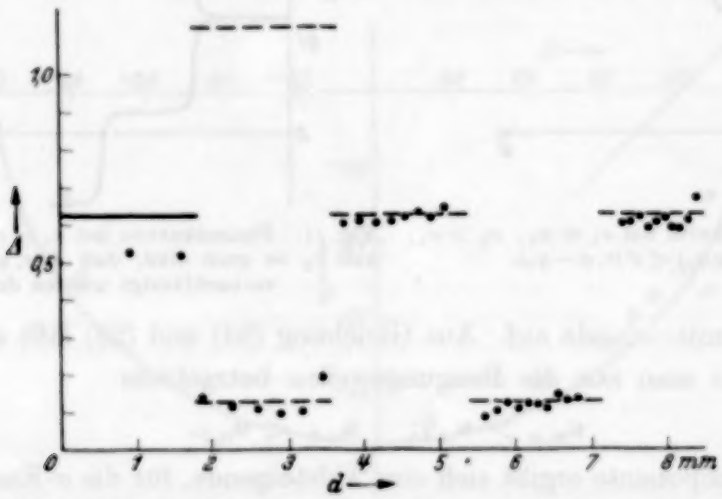


Fig. 9. Phasenwerte der Beugungsmaxima bei $\alpha_1 = \alpha_2$; $F(r, \varphi + \varphi_0) \ll F(r, \varphi - \varphi_0)$. Ag-Draht. $2g = 0{,}23$ mm. $a = b = 750$ mm. $\lambda = 5461$ Å.

gedachten Welle eine Phasendifferenz von $\frac{5}{4}\pi$ bzw. $\frac{3}{4}\pi$, je nachdem ob $\sin(kg\sin\alpha)$ positiv oder negativ ist. An den Stellen $kg\sin\alpha = n\cdot\pi$ liegen plötzliche Übergänge. Dabei ist nicht zu entscheiden, ob die Übergänge z. B. von $\frac{5}{4}\pi$ zu $\frac{3}{4}\pi$ oder zu $\frac{1}{4}\pi$ erfolgen. Durch Ausmessen der Lage der Einzelmaxima der Fresnelschen Beugungsaufnahmen, so wie es bei dem Beispiel der Tabelle 2 geschah, läßt sich die resultierende Phase der beiden interferierenden Beugungswellen bestimmen. In der dritten Spalte geben die Zahlen hinter dem Komma den Phasenwert. In Fig. 9 sind die theoretischen und experimentellen Werte für Tabelle 2 eingezeichnet.

2. Der Aufpunkt liege so nahe am Draht, daß $\alpha_1 \neq \alpha_2$. Dann ist $\alpha_2 > \alpha_1$, d. h. die Amplitude der äußeren Beugungswelle ist größer als die der inneren. Die Phase der äußeren Beugungswelle ist somit maßgebend und die von der anderen Kante ausgehende Welle bringt nur eine Modifikation. In Fig. 10 gibt die steigende Gerade die Phase der äußeren Beugungswelle, die fallende Gerade gibt die Phase der inneren Beugungswelle. Beim Zusammenwirken beider Beugungswellen ergäbe sich eine aufsteigende treppenförmige Kurve etwa wie die in Fig. 10 gezeichnete.

3. Der Aufpunkt sei entfernt, also $\alpha_1 = \alpha_2$, aber α_1 und α_2 seien so groß, daß $F(r, \varphi + \varphi_0)$ mit berücksichtigt werden muß. Es treten dann

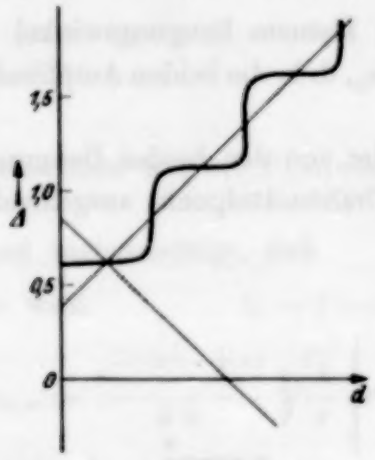


Fig. 10. Phasenwerte bei $\alpha_1 \neq \alpha_2$; $\alpha_2 > \alpha_1$; $F(r, \varphi + \varphi_0) \ll F(r, \varphi - \varphi_0)$.

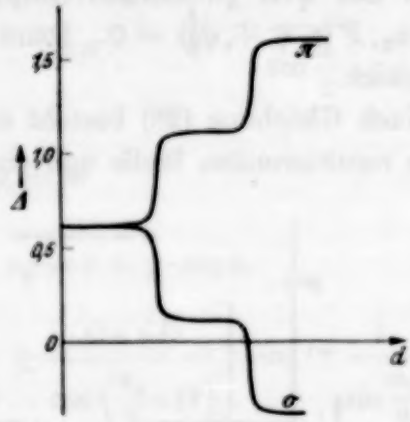


Fig. 11. Phasenkurven bei $\alpha_1 = \alpha_2$, wenn α_1 und α_2 so groß sind, daß $F(r, \varphi + \varphi_0)$ nicht vernachlässigt werden darf.

Polarisationsunterschiede auf. Aus Gleichung (24) und (25) läßt sich leicht ablesen, wenn man nur die Beugungswellen betrachtet:

$$u_{\pi,a} > u_{\pi,i}; \qquad u_{\sigma,a} < u_{\sigma,i}.$$

Für die π-Komponente ergibt sich eine aufsteigende, für die σ-Komponente eine fallende Treppenkurve (s. Fig. 11).

4. Der Aufpunkt liege jetzt nahe am Beugungsschirm, also $\alpha_1 \neq \alpha_2$; $\alpha_2 > \alpha_1$.

Nach den Gleichungen (24) und (25) sind folgende Ausdrücke maßgebend:

Für die äußere Beugung: $\left(\dfrac{1}{\sin\dfrac{\alpha_1}{2}} \pm \dfrac{1}{\cos\dfrac{\alpha_1}{2}}\right)$,

für die innere Beugung: $\left(\dfrac{1}{\sin\dfrac{\alpha_2}{2}} \mp \dfrac{1}{\cos\dfrac{\alpha_2}{2}}\right)$.

Für den Fall der Polarisation parallel zur Kante (π-Fall) ist

$$\left(\frac{1}{\sin\frac{\alpha_1}{2}}+\frac{1}{\cos\frac{\alpha_1}{2}}\right)>\left(\frac{1}{\sin\frac{\alpha_2}{2}}-\frac{1}{\cos\frac{\alpha_2}{2}}\right).$$

Das bedeutet eine aufsteigende Treppenkurve; für den σ-Fall ist

$$\left(\frac{1}{\sin\frac{\alpha_1}{2}}-\frac{1}{\cos\frac{\alpha_1}{2}}\right)\gtrless\left(\frac{1}{\sin\frac{\alpha_2}{2}}+\frac{1}{\cos\frac{\alpha_2}{2}}\right),$$

d. h. die Kurve kann steigend oder fallend sein, je nach den Abmessungen. Nur das eine läßt sich mit Bestimmtheit sagen, nämlich daß die Ecken der π-Kurve stärker abgeflacht sind als die der σ-Kurve.

5. Die unter 3 und 4 behandelten Fälle galten nach Sommerfeld für ein ideales Metall mit unendlich gutem Leitvermögen. Bei Berücksichtigung des Schirmmaterials ergab sich die Gleichung (43). Es läßt sich

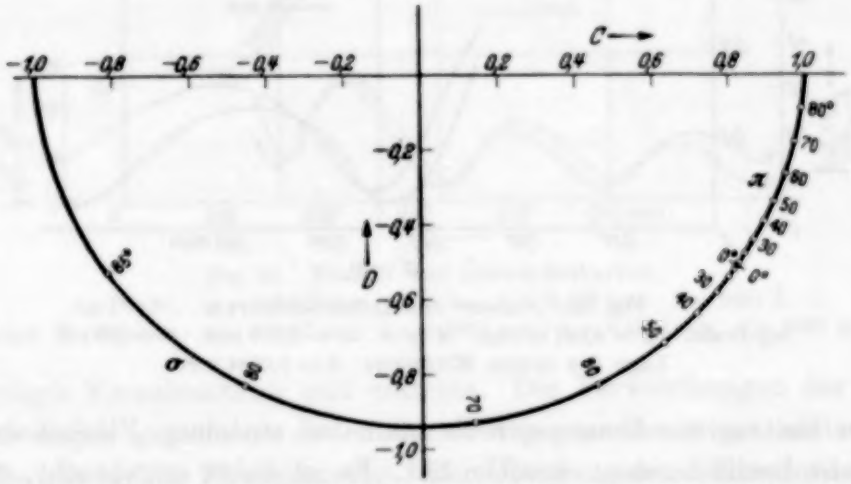


Fig. 12. Die Reflexionskoeffizienten $C_{\pi,\sigma}$ und $D_{\pi,\sigma}$ in Abhängigkeit vom Einfallswinkel Θ für Silber. $\lambda = 5461$ Å. $\nu = 0{,}2$. $\varkappa = 3{,}5$.

aus ihr wegen der unbestimmten Größen C, D und Θ nichts allgemeines über den Verlauf der Phasenkurven sagen. — Bei 2, 3 und 4 waren die Amplituden der Beugungswellen verschieden groß. Es gibt daher keine völlige Auslöschung in den Minima bzw. keine absoluten Verwaschungsstellen. In diesen Stellen sind die Einzelmaxima nur weniger stark ausgeprägt.

Im folgenden seien die Ergebnisse der Berechnungen von Amplitude und Phase nach Gleichung (42) und (43) wiedergegeben für die Beispiele der Beugung an Silberdrähten. Es wurde die Wellenlänge $\lambda = 5461$ Å

benutzt. Dann ist $\nu = 0{,}2$; $\varkappa = 3{,}5$. Berechnet man hierfür nach den Gleichungen (36) und (37) für verschiedene Einfallswinkel Θ die C- und D-Werte und trägt sie in Abhängigkeit zueinander auf, so ergibt sich Fig. 12.

Zu der Reflexionsbeugungswelle trägt der ganze beleuchtete Teil des Drahtes mehr oder weniger bei. Man müßte demnach für alle Glieder in Gleichung (41) mit C, D und Θ Integrale ansetzen. Man weiß jedoch nicht,

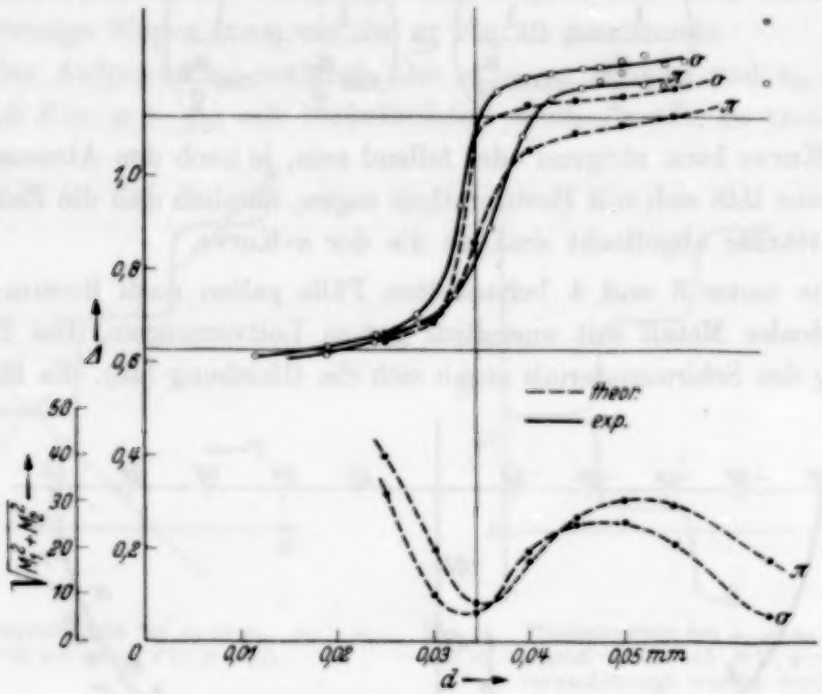


Fig. 13. Phasen- und Intensitätskurven.
Ag-Draht. $g = 0{,}001\,61$ mm. $a = \infty$. $b = 0{,}200$ mm. $\lambda = 5461$ Å.
Lage des ersten Minimums: $d = 0{,}0344$ mm.

welchen Beitrag zur Beugungswelle man den einzelnen Flächenelementen der Drahtoberfläche zuzuschreiben hat. Es ist daher angebracht, statt der Integrale einen angemessenen Mittelwert zu nehmen, von dem anzunehmen ist, daß er den größten Anteil der Beugungswelle liefert. Im vorliegenden Falle wurde ein Einfallswinkel von 73° gewählt. Hier liegt für die π- und die σ-Komponente die stärkste Differenz des Reflexionsvermögens; er entspricht also dem Brewsterschen Winkel.

Für $\Theta = 73^0$ ist nach Fig. 12:

Für den π-Fall: $C = +0{,}98$; $D = -0{,}16$,

für den σ-Fall: $C = 0$; $D = -0{,}93$.

Nach den Gleichungen (42) und (43) wurden mit diesen C- und D-Werten für verschieden große d für drei verschiedene Drähte punktweise $\sqrt{M_1^2 + M_2^2}$

und Δ ausgerechnet. Daraus ergaben sich die gestrichelten Kurven der Fig. 13, 14 und 15. Die Lage der Minima bzw. der Verwaschungen folgt aus

$$d = b \cdot \operatorname{tg} \alpha; \quad \sin \alpha = \frac{n \pi}{k g} \qquad (n = 1, 2, 3, \ldots). \tag{44}$$

Bei allen Intensitätskurven geht die Intensität nie auf Null herunter. Man erhält folglich keine völligen Verwaschungen, sondern nur weniger stark

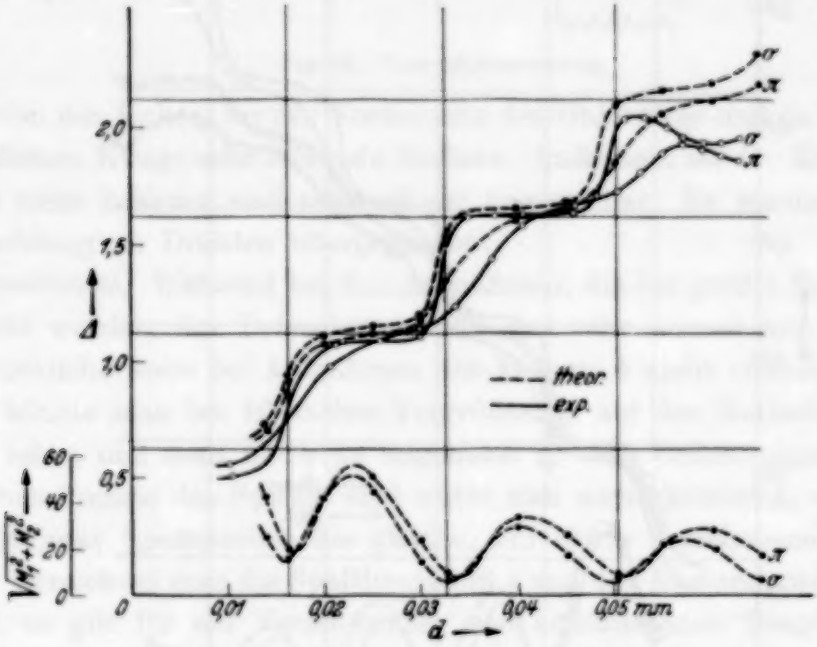


Fig. 14. Phasen- und Intensitätskurven.
Ag-Draht. $g = 0{,}0033$ mm. $a = \infty$. $b = 0{,}196$ mm. $\lambda = 5461$ Å.
Lage der Minima: $d = 0{,}0162$ mm, $d = 0{,}0328$ mm, $d = 0{,}0502$ mm, $d = 0687$ mm.

ausgeprägte Einzelmaxima und -minima. Die Verwaschungen der σ-Komponente liegen gegenüber denen der π-Komponente etwas weiter innen. Dasselbe gilt für die Phasenkurven. Der Übergang der σ-Kurve von $0{,}625\ \lambda$ zu $1{,}125\ \lambda$ usw. erfolgt früher und steiler als der der π-Kurve. Die π-Phasenkurve liegt etwas unterhalb der σ-Kurve.

5. Versuchsanordnung. Will man Polarisationseffekte bei den Beugungsfransen erhalten, so muß man mit der Platte bzw. Mattscheibe sehr nahe an den beugenden Schirm herangehen (etwa 0,5 mm). Es würde sich nur sehr schwer ein genauer Abstand b einstellen lassen und außerdem lägen die Beugungsfransen so nahe aneinander, daß sie von der photographischen Platte nicht mehr aufgelöst würden.

Es wurde daher die Versuchsanordnung abgeändert, und zwar wurde ein großer waagerechter mikrophotographischer Apparat der Firma Zeiss benutzt. Als Lichtquelle diente wieder eine Quecksilberlampe Hg (s. Fig. 16);

das vom Spalt Q ausgehende Licht wurde durch eine Sammellinse parallel gemacht ($a = \infty$). Das verwendete Mikroskopobjektiv war ein Zeiss-Objektiv B von geringer Vergrößerung. Ein Okular wurde nicht eingesetzt, um Fleckenbildung durch Staubkörnchen und Reflexe zu vermeiden. Mit Hilfe eines Objektmikrometers wurde eine 100fache Vergrößerung auf der

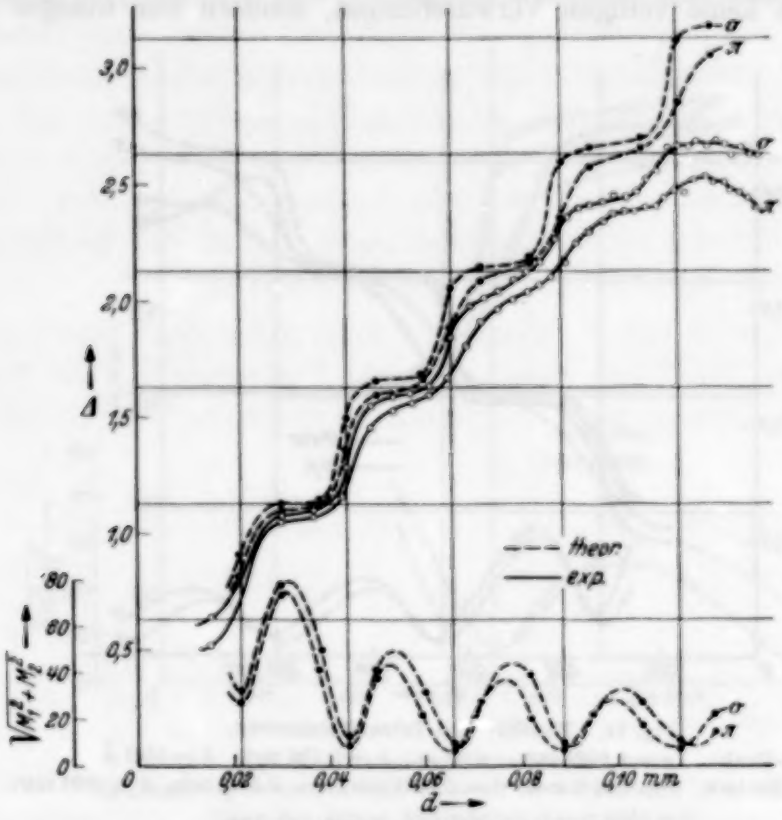


Fig. 15. Phasen- und Intensitätskurven.
Ag-Draht. $g = 0{,}005\,015$ mm. $a = \infty$. $b = 0{,}400$ mm. $\lambda = 5461$ Å.
Lage der Minima: $d = 0{,}021\,76$ mm, $d = 0{,}043\,75$ mm, $d = 0{,}0661$ mm, $d = 0{,}0891$ mm, $d = 0{,}1130$ mm.

Mattscheibe eingestellt. Auf dem Objekttisch wurde der beugende Gegenstand D befestigt. In den Abbeschen Beleuchtungsapparat wurde drehbar ein Polarisatornicol mit geraden Endflächen eingesetzt. Bei der Beobachtung auf der Mattscheibe wurde zunächst auf den beugenden Rand scharf eingestellt, und dann der Schlitten des Mikroskops mit Hilfe der Feinbewegung um einen am Triebknopf der Feinbewegung meßbaren Betrag zurückgedreht. Es ist dann die Entfernung b von der Einstellebene bis zum Beugungsschirm bekannt und man erhält auf der photographischen Platte die Beugungsfransen in der Einstellebene in 100facher Vergrößerung.

Am naheliegendsten ist der Gedanke, die Beugung an einer Halbebene, etwa einer scharfen Rasierklinge zu untersuchen. Dabei treten aber einige

experimentelle Schwierigkeiten auf. Zunächst gelingt es nicht, die genaue geometrisch-optische Schattengrenze festzulegen, was zu einer genauen Ausmessung der Aufnahmen nötig wäre. Ferner ergeben sich wegen der

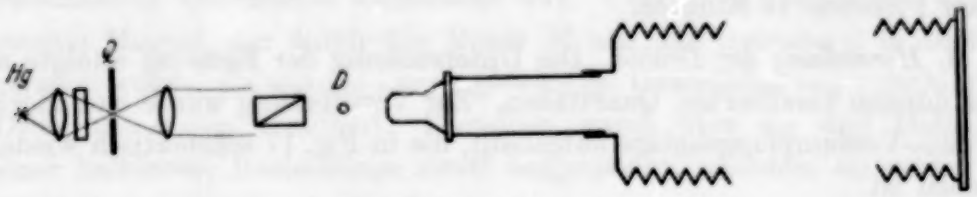


Fig. 16. Versuchsanordnung.

Reflexion des Lichtes an der Vorderseite des Objektives und an der davorbefindlichen Klinge sehr störende Reflexe. Außerdem ist der Krümmungsradius nicht bekannt und sehr schwer bestimmbar. Es wurde daher zur Beobachtung an Drähten übergegangen.

Spaltbreite. Während bei den Aufnahmen, die bei großer Entfernung b gemacht wurden, der Beleuchtungsspalt nur sehr schmal sein durfte, ist das glücklicherweise bei Aufnahmen mit kleinem b nicht erforderlich, denn sonst könnte man bei 100facher Vergrößerung auf der Mattscheibe nichts mehr sehen und man käme zu ungeheuer großen Belichtungszeiten. Die einzelnen Punkte des Spaltes sind unter sich nicht kohärent, und folglich erzeugt jeder Spaltstreifen die gleiche, nur etwas verschobene Beugungsfigur. Bezeichnet man die Spaltbreite mit s und den Abstand zweier Fransen mit f, so gilt für ein Verschwinden von äquidistanten Beugungsstreifen

$$\frac{a}{s} = \frac{b}{mf} \qquad (m = 1, 2, 3 \ldots). \tag{45}$$

Bei einer Kante z. B. ist:

1. die Gleichung der einfallenden ebenen Welle

$$b = \text{const};$$

2. die Gleichung für die Beugungswelle

$$b^2 + d^2 = r^2.$$

Außerdem ist

$$r = b + n\lambda.$$

Folglich sind die Scharen der Lichtmaxima der Beugungsfransen im Raume Parabeln:

$$b^2 + d^2 = (b + n\lambda)^2,$$

$$d^2 = 2\,bn\lambda + n^2\lambda^2.$$

Legt man den Auffangschirm näher an den Beugungsschirm heran, verkürzt man also b, so wird der Streifenabstand zwar auch, aber nicht in

demselben Maße verkleinert. Nach Gleichung (45) kann demnach die Spaltbreite bis zum Verschwinden der Streifen bei kleinem b größer sein als bei großem b. Die benutzte Spaltbreite war 0,05 mm, die Belichtungszeiten 1 Stunde 15 Minuten.

6. Herstellung der Drähte. Die Untersuchung der Beugung erfolgte an ganz dünnen versilberten Quarzfäden. Zur Versilberung wurde eine Hochvakuum-Verdampfungsanlage aufgebaut, die in Fig. 17 schematisch wiedergegeben ist.

Der Rezipient R, in dem die Verdampfung stattfand, wurde ausgepumpt durch eine dreistufige Diffusionspumpe DP. Als Vorpumpe VP für die Diffusionspumpe diente eine Ölrotationspumpe. Zwischen Vorpumpe und Diffusionspumpe war in üblicher Weise ein Vorvakuumballon VV eingeschaltet. Der bestehende Druck wurde mit einem abgekürzten Mac Leod ML, das Drucke bis herunter zu 10^{-6} mm Hg abzulesen gestattete, gemessen und ferner zu schnellen Messungen mit einem selbstgebauten, ungeeichten Widerstandsmanometer WM mit Wheatstonescher Brücke.

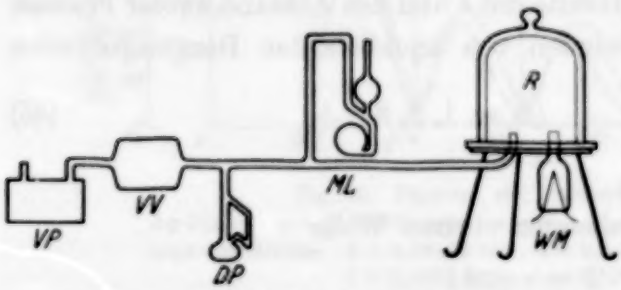


Fig. 17. Verdampfungsanlage.

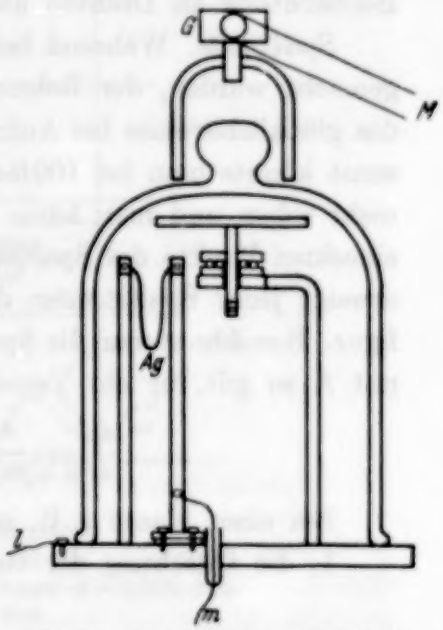


Fig. 18. Anordnung im Rezipienten.

Die Anordnung im Rezipienten selbst zeigt Fig. 18. Da man durch Verdampfung bessere Metallspiegel erhält als durch Kathodenzerstäubung, wurde die Verdampfung vorgezogen. Zwischen zwei Stromzuführungen l und m wurde ein V-förmiges Stück Silberdraht befestigt und bei hinreichend gutem Vakuum geglüht, bis es verdampfte und sich im Rezipienten niederschlug. Bei Überlastung schmolz der Ag-Draht durch. Es wurde deshalb Wolframdraht (0,4 mm) verwendet, um den in Abständen von etwa $^1/_2$ cm kleine Ringe aus Platinblech umgelegt und dann Ag-Draht (0,1 mm) darumgewickelt wurde. An dem Platin sammelte sich beim Schmelzen das Silber, und man erhielt eine gute, rasche Verdampfung.

Um eine gleichmäßige Aufdampfung zu gewährleisten, wurde der Faden mit Hilfe zweier Magneten dauernd gedreht. Im Rezipienten befand sich ein auf einem Kugellager drehbarer Stabmagnet, an den unten der zu versilbernde Quarzfaden angebracht war. Über dem Rezipienten war ein zweiter Magnet, der durch den Motor M und das Getriebe G in Drehung versetzt wurde. Es wurden immer gleich drei Quarzfäden von verschiedener Dicke zusammen versilbert. Dieselben waren über die drei Halbkreise einer halbierten Rasierklinge straff aufgespannt, nachdem sie vorher mit Alkohol gereinigt worden waren.

Der am Mac Leod gemessene Druck während der Verdampfung betrug etwa $5 \cdot 10^{-6}$ mm. Die Verdampfungsdauer betrug etwa 15 Minuten. Die Drähte waren nach der Bestäubung etwa $1\,\mu$ dicker als vorher. Sie wurden mit Mikroskop und Okularschraubenmikrometer ausgemessen. Die versilberten Drähte waren unter dem Mikroskop vollkommen glatt und undurchsichtig.

7. Auswertung der Aufnahmen und Vergleich mit der Theorie. Es seien hier die Messungen für die drei Drähte mitgeteilt, für die schon die theoretischen Kurven ausgerechnet wurden. Die Messungen erfolgten wieder an photographischen Platten unter dem Meßmikroskop durch Bestimmung des Abstandes $2\,d$ zweier einander entsprechender Fransen. In den drei folgenden Tabellen bedeuten die Zahlen der ersten Spalte die Nummer der Beugungsfransen; d ist das Mittel der gemessenen Werte. $\delta r_0/\lambda$ wurde nach Gleichung (31) berechnet, Δ ist die berechnete Phasendifferenz.

Die Werte für Δ_π und Δ_σ sind für Tabelle 3 in Fig. 13, für Tabelle 4 in Fig. 14, für Tabelle 5 in Fig. 15 zum Vergleich mit den (gestrichelten) theoretischen Kurven eingetragen.

Tabelle 3. 1. Beispiel: $g = 0{,}001\,66$ mm; $a = \infty$, $b = 0{,}200$ mm; $\lambda = 5461$ Å.

	d in mm (Mittel)	$\delta r_0/\lambda$	Δ_π	d in mm	$\delta r_0/\lambda$	Δ_σ
1	0,011 580	0,612	0,612	0,011 600	0,615	0,615
2	018 810	1,615	0,615	018 905	1,632	0,632
3	024 135	2,655	0,655	024 130	2,655	0,655
4	028 430	3,681	0,681	028 500	3,699	0,699
5	032 285	4,741	0,741	032 950	4,937	0,937
6	035 995	5,884	0,884	036 890	6,177	1,177
7	039 530	7,085	1,085	039 875	7,207	1,207
8	042 460	8,162	1,162	042 600	8,215	1,215
9	045 065	9,181	1,181	045 175	9,225	1,225
10	047 525	10,198	1,198	047 600	10,229	1,229
11	049 880	11,218	1,218	049 930	11,240	1,240
12	052 035	12,192	1,192	052 170	12,254	1,254
13	054 155	13,188	1,188	054 250	13,234	1,234

Tabelle 4. 2. Beispiel: $g = 0{,}0033$ mm; $a = \infty$, $b = 0{,}196$ mm; $\lambda = 5461$ Å.

	d in mm	$\delta r_0/\lambda$	Δ_π	d in mm	$\delta r_0/\lambda$	Δ_σ
1	0,011 125	0,577	0,577 λ	0,010 585	0,522	0,522 λ
2	020 660	1,987	0,987	021 170	2,086	1,086
3	025 815	3,098	1,098	025 830	3,101	1,101
4	029 880	4,146	1,146	029 775	4,116	1,116
5	033 630	5,244	1,244	034 845	5,627	1,627
6	037 310	6,444	1,444	037 875	6,638	1,638
7	040 520	7,588	1,588	040 640	7,632	1,632
8	043 300	8,652	1,652	043 275	8,643	1,643
9	045 805	9,670	1,670	045 750	9,647	1,647
10	048 270	10,723	1,723	048 415	10,787	1,787
11	050 515	11,727	1,727	051 215	12,050	2,050
12	052 850	12,818	1,818	053 350	13,058	2,058
13	055 060	13,891	1,891	055 300	14,010	2,010
14	057 125	14,933	1,933	057 185	14,962	1,962
15	059 010	15,913	1,913	059 065	15,942	1,942
16	060 830	16,887	1,887	060 920	16,936	1,936
17	062 630	17,878	1,878	062 790	17,963	1,963

Was die Intensitäten anbelangt, so ließ sich mit dem bloßen Auge kein Unterschied zwischen zwei Vergleichsaufnahmen feststellen. Es war nur eine Verlagerung der Verwaschungen bemerkbar. Auch bei Photogrammen mit dem Registrierphotometer ließ sich nur dies letztere feststellen.

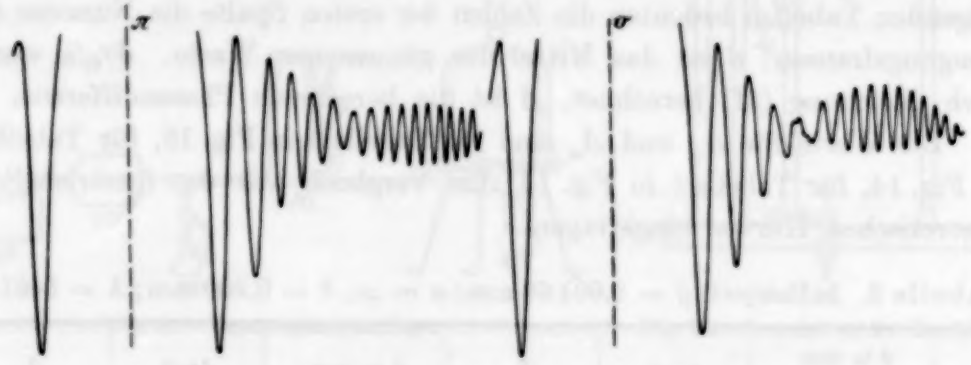


Fig. 19. Registrierphotogramm.
Silberdraht. $g = 0{,}00161$ mm. $a = \infty$. $b = 0{,}200$ mm. $\lambda = 5461$ Å.

Im übrigen ließ sich kein Urteil bilden, denn die Grundintensität auf den Platten war nicht überall gleich groß. Das rührt her von geringen Reflexen, die sich nicht vermeiden ließen. In Fig. 19 ist das der Fig. 13 entsprechende Registrierphotogramm wiedergegeben. π- und σ-Kurve sind dabei miteinander vergleichbar. Die Schwärzung in der Mitte der Aufnahmen (Schattengebiet) war so gering gegenüber der Allgemeinschwärzung, daß die Mittelgebiete während des Photometrierens abgedeckt werden mußten, um eine empfindliche Registrierung der Einzelmaxima zu ermöglichen.

Tabelle 5. 3. Beispiel: $g = 0{,}005015$ mm; $a = \infty$; $b = 0{,}400$ mm; $\lambda = 5461$ Å.

	d in mm	$\delta r_0/\lambda$	Δ_π	d in mm	$\delta r_0/\lambda$	Δ_σ
1	0,015 110	0,522	0,522 λ	0,015 630	0,633	0,633 λ
2	030 015	2,058	1,058	030 070	2,066	1,066
3	036 680	3,073	1,073	036 865	3,103	1,103
4	042 660	4,153	1,153	043 330	4,285	1,285
5	048 890	5,450	1,450	049 260	5,532	1,532
6	053 550	6,534	1,534	053 730	6,578	1,578
7	057 620	7,559	1,559	057 760	7,596	1,596
8	061 485	8,601	1,601	061 605	8,636	1,636
9	065 200	9,665	1,665	065 745	9,843	1,843
10	068 945	10,800	1,800	069 485	10,969	1,969
11	072 435	11,912	1,912	072 735	12,011	2,011
12	075 600	12,966	1,966	076 815	13,040	2,040
13	078 570	13,996	1,996	078 805	14,078	2,078
14	081 460	15,034	2,034	081 700	15,122	2,122
15	084 240	16,065	2,065	084 480	16,156	2,156
16	086 905	17,087	2,087	087 360	17,264	2,264
17	089 630	18,162	2,162	090 105	18,354	2,354
18	092 305	19,249	2,249	092 695	19,410	2,410
19	094 830	20,302	2,302	095 085	20,410	2,410
20	097 240	21,331	2,331	097 440	21,419	2,419
21	099 610	22,370	2,370	099 785	22,446	2,446
22	101 865	23,377	2,377	102 000	23,439	2,439
23	104 055	24,376	2,376	104 290	24,485	2,485
24	106 240	25,395	2,395	106 010	25,521	2,521
25	108 360	26,400	2,400	108 710	26,568	2,568
26	110 495	27,413	2,413	110 935	27,647	2,647
27	112 595	28,464	2,464	112 980	28,656	2,656
28	114 575	29,454	2,454	114 975	29,658	2,658
29	116 640	30,518	2,518	116 970	30,674	2,674
30	118 620	31,527	2,527	118 860	31,654	2,654
31	120 475	32,500	2,500	120 815	32,681	2,681
32	122 350	33,498	2,498	122 605	33,661	2,661
33	124 165	34,477	2,477	124 405	34,607	2,607
34	125 955	35,455	2,455	126 300	35,644	2,644
35	127 745	36,446	2,446	128 085	36,634	2,634
36	129 445	37,398	2,398	129 840	37,621	2,621

Wie aus den Tabellen 3 bis 5 hervorgeht, sind die Unterschiede der gemessenen d-Werte bei parallel und senkrecht zum Draht polarisiertem Licht sehr gering. Man könnte daher auf den Gedanken kommen, daß physiologisch-optische Täuschungen eine Rolle spielen. Wie aber aus Fig. 19 ersichtlich ist, unterscheidet sich ein Streifen nie wesentlich von seinen beiden Nachbarstreifen, so daß kein Grund zu einer Falschmessung vorliegt. Um alle Fehlermöglichkeiten zu kompensieren, wurden die Platten von beiden Seiten her durchgemessen und wurden außerdem gemessen ohne Kenntnis davon, welches die π- und die σ-Aufnahme war.

Versuchsweise wurden Aufnahmen an unversilberten Quarzfäden gemacht. Die Einzelfransen waren noch stärker ausgeprägt, als bei ver-

silberten Fäden. Auch die Verwaschungen lagen an den gleichen wie an den für undurchsichtige Drähte berechneten Stellen. Jedoch zeigte sich bei der Bestimmung der Δ-Werte keine Regelmäßigkeit. Die aus den Messungen erhaltenen Δ-Kurven für einen Quarzfaden von der Dicke $2g = 0{,}00945$ mm bei $a = \infty$ und $b = 0{,}400$ mm sind in Fig. 20 wiedergegeben.

Die verwendeten Fäden mußten eine glatte Oberfläche besitzen; Wollastondrähte waren zu rauh und gaben keine brauchbaren Aufnahmen.

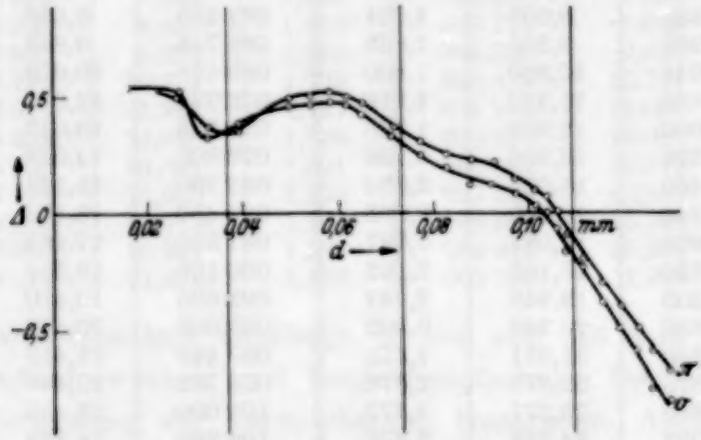


Fig. 20. Phasenkurve eines unversilberten Quarzfadens.
$2g = 0{,}00945$ mm. $a = \infty$. $b = 0{,}400$ mm. $\lambda = 5461$ Å.

Ein Vergleich der theoretischen und experimentellen Kurven der Fig. 13 bis 15 zeigt eine weitgehende Übereinstimmung. Die π-Kurve bleibt stets etwas unterhalb der σ-Kurve und zeigt den treppenartigen Charakter weniger stark. Die Übereinstimmung ist als sehr gut zu bezeichnen, wenn man bedenkt, welche Näherungen gemacht wurden.

Der einzige größere Unterschied zwischen theoretisch und experimentell gefundenen Kurven besteht darin, daß sie nicht in gleichem Maße ansteigen; das ist besonders bei Fig. 15 zu sehen, wo die experimentell gefundenen Kurven vor allem bei großen d-Werten erheblich unter den theoretischen Kurven bleiben. Es ist deshalb eine Betrachtung der Meßfehler angebracht. Deren gibt es eigentlich nur zwei, nämlich den Fehler bei der Messung von d, den Vergrößerungsfehler eingerechnet, und den Meßfehler von b.

Der Einstellung bzw. Messung von b begegneten einige Schwierigkeiten. Es stellte sich nämlich heraus, daß man sich auf die Ablesungen am Triebknopf der Feineinstellung nicht verlassen konnte. Es wurde daher zu einer anderen Meßmethode übergegangen. Auf dem Mikroskoptubus wurde in der Längsrichtung ein Objektmikrometer befestigt. Dieses wurde mit Hilfe eines zweiten Mikroskops mit einem Fadenkreuz im Okular betrachtet. Bei der Rückwärtsbewegung des ersten Mikroskops wurde am Objekt-

mikrometer die Größe der Verschiebung gemessen. Ein genauerer Vergleich zwischen Feineinstellung und Objektmikroneter zeigte bei der Feineinstellung örtliche Abweichungen bis zu 4 μ; die Ungenauigkeit des Objektmikrometers betrug dagegen nur 1 μ. Um durch etwaige Erschütterungen während der Aufnahme keine falschen Resultate zu erhalten, wurde nach Beendigung der beiden Aufnahmen b jedesmal nachgemessen. Die Messung von b begegnet weiterhin der Schwierigkeit, daß man insbesondere bei dicken Drähten nicht genau auf den Drahtrand einstellen kann, sondern abschätzen muß, wo der Rand am schärfsten erscheint bzw. wo die Fransen verschwinden. Aus etwa acht Einstellungen wurde das Mittel genommen.

Fehlerrechnung. Nach Gleichung

$$\frac{\delta r_0}{\lambda} = \frac{\sqrt{b^2 + d^2} - b}{\lambda} \tag{31}$$

ist der absolute Fehler Γ von $\delta r_0/\lambda$

$$\Gamma\left(\frac{\delta r_0}{\lambda}\right) = \frac{1}{\lambda}\left[\left(1 - \frac{b}{\sqrt{b^2 + d^2}}\right) \mathrm{d}b + \frac{d \cdot \mathrm{d}d}{\sqrt{b^2 + d^2}}\right]. \tag{46}$$

Für das in Fig. 15 dargestellte Beispiel ist bei $d = 0{,}13$ mm und bei einem angenommenen Fehler von $\mathrm{d}b = 0{,}004$ und $\mathrm{d}d = 0{,}0004$ mm

$$\Gamma\left(\frac{\delta r_0}{\lambda}\right) = \frac{10^3}{0{,}5461}\left[\left(1 - \frac{0{,}4}{\sqrt{0{,}4^2 + 0{,}13^2}}\right) 0{,}004 + \frac{0{,}13 \cdot 0{,}0004}{\sqrt{0{,}4^2 + 0{,}13^2}}\right]$$

$$= \frac{0{,}32}{0{,}5461} = \pm 0{,}59.$$

Nun ist aber der absolute Fehler $\Gamma(\delta r_0/\lambda) = \Gamma(\Delta_{\pi,o})$ und da $\Delta_{\pi,o}$ besonders bei großen d-Werten ganz erheblich hinter $\delta r_0/\lambda$ zurückbleibt (vgl. Spalte 3 und 4 in Tabelle 3 bis 5), so wächst der prozentuale Fehler mit zunehmendem d ganz beträchtlich. Aus dem hier berechneten Fehler von $\pm 0{,}59$ sieht man, daß die experimentellen Kurven der Fig. 15 noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Bei den Fig. 13 und 14 ist die Diskrepanz zwischen theoretischen und experimentellen Kurven noch weniger groß, so daß die Annahme eines Meßfehlers von b allein ausreicht, um die experimentellen Kurven so weit zu heben, daß sie sich mit den theoretischen Kurven fast völlig decken.

8. Die Arbeit von H. Pfenninger. Über die Beugung an dünnen Drähten erschien 1927 eine Arbeit von Pfenninger[1]), der aber mit anderen Mitteln an das Problem heranging. Die Intensitäten wurden mit einem Polarisator, einem um die Drahtachse drehbaren Fernrohr, einem davor-

[1]) Siehe Fußnote [6]), S. 302.

gesetzten Analysator und einem Vergleichslicht bestimmt. Zur Messung der Phase wurde noch ein Soleil-Babinetscher Kompensator vorgesetzt. Wegen der endlichen Ausdehnung der Fernrohröffnung wurde ein Winkelbereich von $1^0\,9'$ im Fernrohr erfaßt. Die Messungen sind daher nicht übermäßig genau. Die Pfenningersche Meßmethode erlaubt im Gegensatz zu der hier dargelegten nicht, die Phasenwerte Δ_π und Δ_σ direkt zu bestimmen, sondern nur die relative Phasendifferenz $\Delta = \Delta_\pi - \Delta_\sigma$. Die Ableitungen von Pfenninger sind gemacht im Anschluß an die Arbeit von Spohn, und zwar für den Fall, daß $\alpha_1 = \alpha_2$. Seine Endresultate sind [siehe Pfenninger, Formel (25), (26)]:

$$u_\pi = -e^{-i\left(kr-\frac{1}{4}\pi\right)}\frac{a}{2\sqrt{\lambda r}}\left(\frac{4\sin m}{m} - 2i\alpha L_\pi\right), \tag{47}$$

$$u_\sigma = +e^{-i\left(kr-\frac{1}{4}\pi\right)}\frac{a}{2\sqrt{\lambda r}}\left(\frac{4\sin m}{m} - 2i\alpha L_\sigma\right). \tag{48}$$

L_π und L_σ sind imaginäre Ausdrücke, in denen die Materialkonstanten enthalten sind. Die Glieder mit L_π und L_σ sind klein gegen $\frac{4\sin m}{m}$ außer in den Minimalstellen ($\sin m = 0$). Folglich ist $|u_\pi|$ im wesentlichen gleich $|u_\sigma|$.

Vernachlässigt man die Polarisationsglieder, so bleibt, da $e^{i\pi} = -1$,

$$u_\pi = e^{-i\left(kr-\frac{5}{4}\pi\right)}\sqrt{\frac{\lambda}{r}}\cdot\frac{1}{\pi\alpha}\cdot\sin m, \tag{49}$$

$$u_\sigma = -e^{-i\left(kr-\frac{5}{4}\pi\right)}\sqrt{\frac{\lambda}{r}}\cdot\frac{1}{\pi\alpha}\cdot\sin m. \tag{50}$$

Das gleiche Resultat ergibt sich auch nach den hier dargelegten Entwicklungen z. B. aus der Gleichung (28), wenn man $\alpha_1 = \alpha_2$ setzt. Jedoch steht sowohl bei u_π als bei u_σ das Pluszeichen. Für die Amplituden macht dies nichts aus. Nach den Pfenningerschen Kurven (siehe Pfenninger, Fig. 2, 6, 8, 10) für den Amplitudenverlauf besteht auch im wesentlichen Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit berechneten Amplitudenkurven.

Die verschiedenen Vorzeichen in Gleichung (49) und (50) würden bedeuten, daß zwischen der π-Komponente und der σ-Komponente eine Phasendifferenz von immer etwa π besteht. Nur in den Minimalstellen liegen die Verhältnisse etwas anders. Die von Pfenninger berechneten Phasenkurven (siehe Pfenninger, Fig. 4) zeigen diese Phasendifferenz. Dasselbe gilt für die relativen Phasendifferenzen (Pfenninger, Fig. 5). In Fig. 4 bei Pfenninger beginnt z. B. die Δ_π-Kurve bei $0{,}625\,\lambda$, die Δ_σ-Kurve bei $0{,}125\,\lambda$. Wenn er die Kurven verbunden hätte, so bekäme

er für die Δ_π- und die Δ_σ-Kurve eine fallende Treppenfigur, und zwar liegen die Übergänge der Δ_σ-Kurve bei kleineren α-Werten als die der Δ_π-Kurve, so wie es sich auch in unserem Falle ergeben hatte. Daß die Kurven fallen und nicht steigen, mag an den anderen Versuchsbedingungen liegen. Merkwürdig aber bleibt die Phasendifferenz von 180°, die Pfenninger auch gemessen hat (siehe Pfenninger, Fig. 11, 14, 15). Wenn tatsächlich eine solche Phasendifferenz bestünde, so müßten bei den Aufnahmen der Beugungsfransen an den Stellen der Einzelmaxima der π-Komponente gerade die Minima der σ-Komponente liegen. Bei unpolarisiertem Lichte dürften überhaupt keine Beugungsfransen da sein. Das ist aber nicht der Fall, und wie aus den Tabellen 3 bis 5 ersichtlich ist, deckt sich Maximum mit Maximum fast völlig.

Pfenninger muß demnach ein bedauerlicher Rechenfehler unterlaufen sein bei der Behandlung der σ-Komponente. Bei näherer Durchsicht der Pfenningerschen Arbeit zeigte sich, daß es im Anschluß an die Gleichung

$$H_a'(kr) = -iH_a(kr)$$

auf S. 767 oben heißen muß:

$$Z_s = \frac{1}{i\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} K_s \,\mathrm{d}\beta\, e^{-ka\cos\beta},$$

$$K = -i\int_0^{\infty} \frac{lJ'(nka) - iJ(nka)\cos\beta}{lH_a(ka)J'(nka) - H_a'(ka)J(nka)} \cdot H_a'(kr)\cos(\alpha\varphi)\cos(\alpha\beta)\,\mathrm{d}\alpha,$$

$$Z_{sI} = -\frac{1}{2\pi}\sqrt{\ }\sqrt{\ } e^{-i\left(kr-\frac{\pi}{4}\right)}\{\quad\},$$

und man erhält somit in der Pfenningerschen Gleichung (26) für $\mathfrak{E}_s$ das gleiche Vorzeichen wie für $\mathfrak{E}_p$ [Gleichung (25)]:

$$\mathfrak{E}_s = \Re\left\{-e^{i\omega t}\, e^{-i\left(kr-\frac{\pi}{4}\right)} \frac{a}{2\sqrt{\lambda r}}\left(\frac{4\sin m}{m} - 2i\alpha L_s\right)\right\}.$$

Jetzt bleibt noch die Schwierigkeit bestehen, daß Pfenninger die Phasendifferenz von 180° gemessen hat. Es wurde deshalb die Messung der relativen Phasendifferenz, wie sie bei Pfenninger auf S. 785 und 787 ganz richtig beschrieben ist, wiederholt (Polarisator, Analysator, Babinet-Kompensator). Bei dem benutzten Babinet-Kompensator kam die Phasendifferenz von einer Wellenlänge sieben vollen Trommelumdrehungen gleich. Eine Phasendifferenz von einer halben Wellenlänge hätte also $3^1/_2$ Trommelumdrehungen ergeben müssen. Das war aber nicht der Fall. Die Phasen-

differenzen waren vielmehr sehr klein und kaum meßbar. Es bleibt somit völlig unerfindlich, wie Pfenninger zu seinen Meßergebnissen gekommen ist.

Zusammenfassung.

1. Teil: Es wird durch Messung festgestellt, daß unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen die Lage der Maxima und Minima Fresnelscher Beugungsstreifen durch die Fresnel-Kirchhoffsche Beugungstheorie in ausgezeichneter Weise bestimmt ist. Für kleine Beugungswinkel fällt bei der Sommerfeldschen Formel der Unterschied der Polarisation weg und es ergibt sich Übereinstimmung mit den Resultaten der Fresnel-Kirchhoffschen Theorie. Die Endformel der Ignatowskyschen Ableitung der Beugung an Drähten läßt sich ebenfalls auf das Fresnel-Kirchhoffsche Ergebnis zurückführen. Ausmessungen von Beugungsaufnahmen an dünnen Drähten zeigen entgegen den Mitteilungen von Müller völlige Übereinstimmung mit den Theorien.

2. Teil: Eine Abhängigkeit der Lage der Maxima und Minima von der Polarisationsrichtung ist nur unter besonderen Versuchsbedingungen feststellbar (Aufpunkt ganz nahe am Beugungsschirm). Es wurde die Beugung an ganz dünnen versilberten Quarzfäden untersucht und Intensitäts- und Phasenunterschiede bei verschiedener Polarisation festgestellt. Zur Erklärung der Polarisationseffekte wurde von einem Ansatz von Raman und Krishnan, der die Materialkonstanten berücksichtigt, ausgegangen. Bei einigen vereinfachenden Annahmen kommt man unter Berücksichtigung unvermeidlicher Meßfehler zu durchaus befriedigender Übereinstimmung zwischen theoretischem und experimentellem Ergebnis.

Schließlich wird gezeigt, daß zwischen den beiden Komponenten des an dünnen versilberten Quarzfäden abgebeugten Lichtes eine Phasendifferenz von immer annähernd π, wie das Pfenninger in seiner Arbeit angibt, nicht besteht.

Vorliegende Arbeit wurde in der Anstalt für Mikroskopie und angewandte Optik an der Friedrich Schiller-Universität zu Jena angefertigt und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F. Jentzsch begonnen. Ich bin ihm für sein stetes Interesse zu großem Danke verpflichtet. Besonders danke ich Herrn Prof. Dr. A. Köhler und Herrn Prof. Dr. A. Kühl, die mir jederzeit mit Rat und Tat behilflich waren.

Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens im photographischen Ultrarot.

Von **Gösta W. Funke** in Stockholm.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Januar 1936.)

Das ganze photographisch zugängliche Gebiet des Rotationsschwingungsspektrums von Acetylen ist noch einmal bei großer Schichtdicke mit Hilfe der Agfa Infrarotplatten aufgenommen worden. Dabei sind neun neue Banden entdeckt und analysiert worden, von denen allerdings drei ziemlich rudimentär sind. Einige früher unvollständig bekannte Banden sind außerdem aufs neue gemessen und vollständiger eingeordnet worden. Besonders interessant ist die Analyse von λ 9645, weil es dort einen gut meßbaren Q-Zweig gibt, mit dessen Hilfe festgestellt werden konnte, daß die Niveaus des oberen Zustandes auf eine Weise aufgespalten sind, die der Λ-Aufspaltung bei zweiatomigen Molekülen entspricht. Eine Aufnahme mit dem Absorptionsrohr bei der Temperatur — 80° C zeigt, daß gewisse Banden durch Absorption aus *aktivierten* Zuständen entstehen. — Unter Verwendung einer graphischen Methode ist es möglich gewesen, genaue B-Werte zu berechnen, auch dann, wenn nur eine geringe Anzahl Linien gemessen werden konnte.

Seitdem die ersten Untersuchungen auf dem photographisch zugänglichen Gebiet des Rotationsschwingungsspektrums von Acetylen von Mecke und Mitarbeitern gemacht wurden, ist dies Gegenstand mehrerer Messungen gewesen[1]). Dadurch, daß das Plattenmaterial immer mehr verbessert worden ist, ist es indessen möglich geworden, die Messungen genauer zu machen und neue schwache Banden zu entdecken.

Experimentelles. Die Apparatur bestand aus einer W-Punktlichtlampe, einem 5,5 m langen Absorptionsrohr aus Eisen und einem 3 m-Konkavgitter. Das benutzte C_2H_2 wurde einer Stahlflasche mit „Narcylen" entnommen. Dies Narcylen ist ein für narkotische Zwecke besonders gereinigtes C_2H_2, das also für spektroskopische Arbeiten sehr geeignet ist. Einige Aufnahmen der stärksten Banden wurden mit zweimaligem Durchgang des Lichtes gemacht, aber im allgemeinen wurde das Licht dreimal durch das Absorptionsrohr gesandt, was also eine absorbierende Schicht von 16,5 m ergab. Der höchste Druck der benutzt wurde, war 1,6 Atm., aber da die Linien durch Druckerhöhung sehr verbreitet werden, wurde das Spektrum

[1]) K. Hedfeld u. R. Mecke, ZS. f. Phys. **64**, 151, 1930; W. H. J. Childs u. R. Mecke, ebenda **64**, 169, 1930; R. Mecke, ebenda **64**, 173, 1930; K. Hedfeld u. P. Lueg, ebenda **77**, 446, 1932; W. Lochte-Holtgreven u. E. Eastwood, ebenda **79**, 450, 1932; R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 1, 1932; G. B. B. M. Sutherland, Phys. Rev. **43**, 883, 1933; G. Herzberg u. J. W. T. Spinks, ZS. f. Phys. **91**, 386, 1934; Ch. A. Bradley and A. Mc Kellar, Phys. Rev. **47**, 914, 1935; G. W. Funke u. G. Herzberg, Phys. Rev. **49**, 100, 1936.

auch bei 0,8 und 0,4 Atm. untersucht. Die ganze Reihe der Agfa Infrarotplatten, Agfa 710, 810, 855, 950 und 1050 wurde verwendet. Eine Aufnahme wurde auch bei -80^0 C gemacht, aber dabei wurde ein besonderes Absorptionsrohr aus Messing verwendet, das 4 m lang war. Dies Absorptionsrohr war von einem mit Trockeneis gefüllten Holzkasten umgeben. Bei dieser niedrigen Temperatur würden die Fenster sehr schnell durch Eis undurchsichtig werden, wenn man sich nicht dagegen schützt. Um die Eisbildung zu vermeiden, wurde an den beiden Enden des Messingrohres etwa 10 cm lange Glasrohre von derselben Weite wie das Messingrohr mit Wasserglas und Talk angekittet. Dies Glasrohr war mit einem Fenster versehen, und zwischen den beiden Fenstern entstand eine Kammer, die durch ein seitliches Ansatzrohr evakuiert werden konnte. In einem anderen Ansatz befand sich ein wenig P_2O_5, um die letzten Spuren von Wasserdampf zu entfernen. Das angekittete Glasrohr befand sich außerhalb des Holzkastens. Bei dieser Aufnahme wurde das Licht nur einmal durch das Acetylen geschickt; die Absorptionsstrecke war also 4 m. Der Druck betrug 1 Atm.

Diskussion der Banden. In dem früher bekannten Acetylenspektrum waren die Banden bei λ 7886, 8617, 10162 und 10370 besonders intensiv. Hedfeld und Lueg beobachteten schon in der oben zitierten Arbeit gewisse Unregelmäßigkeiten in der Struktur dieser Banden, die als „Störungen" angegeben wurden. Herzberg und Spinks zeigten jedoch für die Bande λ 10370, daß es sich nicht um Störungen handelt, sondern um zwei neue Banden, die die Hauptbande überlagern. Sie gaben die Nullinien dieser neuen Banden zu $\nu_0 = 9667{,}9$ und 9602,6 cm^{-1} an, konnten aber wegen Überlagerung durch die starke Bande nur den *R*-Zweig der ersten Bande und den *P*-Zweig der zweiten messen. Wir haben diese Banden zum Gegenstand einer erneuten Untersuchung bei größerer Schichtdicke gemacht und haben dabei die fehlenden Zweige gefunden. Die Übereinstimmung dieser Messung mit der früheren ist sehr gut, sowohl in bezug auf die Nullinien als auch hinsichtlich der Lage einzelner Linien (Tabelle 1). Die Bande 9602,6 cm^{-1}, die keinen Intensitätswechsel hat, wurde von Herzberg und Spinks als Übergang zwischen den beiden Niveaus gedeutet, die entstehen, wenn eine Querschwingung ν_5[1]) im Anfangs- *und* Endzustand der Hauptbande einfach angeregt ist. Wenn diese Annahme richtig ist, so müßte man auch bei den anderen starken Banden solche zugehörigen Banden ohne Intensitätswechsel beobachten. Das ist auch tatsächlich der Fall. Es gibt auch Banden dieser Art mit Nullinien bei λ 7923 und 10202. Die-

[1]) Wir benutzen hier die Bezeichnungen, die von Dennison verwendet worden sind. Rev. Mod. Phys. **3**, 280, 1931.

jenige Bande, die der Hauptbande λ 8617 entspricht, kann auch beobachtet werden. Da aber λ 8617 bedeutend schwächer als die übrigen ist, so ist dies auch mit der Nebenbande der Fall. Überhaupt ist die Analyse des Gebietes um λ 8617 herum mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Es gibt dort noch zwei schwache Banden *mit* Intensitätswechsel, und diese Banden überlagern sich der Hauptbande, so daß eine ganze Menge Unregelmäßigkeiten entstehen. Um hier Sicherheit über die Analyse der Linien zu bekommen, müßte die Intensität der Linien größer sein und man müßte auch größeres Auflösungsvermögen des Spektralapparates haben als mir zur Verfügung gestanden hat. Der Verfasser verzichtet daher darauf, eine Analyse dieser Gruppe hier durchzuführen. Es wäre immerhin von Interesse, die Verhältnisse in diesem Gebiet zu klären, besonders weil man eigentlich keine Ursache hat, solche Banden hier zu erwarten. Eine andere Bande mit Intensitätswechsel, die Bradley und McKellar (l. c.) bei λ 7859 fanden, ist nochmals gemessen und ergänzt worden, wodurch man bessere Übereinstimmung mit der Kernschwingungsanalyse erzielt. Ferner gibt es neue Banden *mit* Intensitätswechsel bei λ 6839, 7671, 9645 und 10924. Von diesen hat die Bande λ 9645 einen gut aufgelösten intensiven Q-Zweig. Außerdem liegen bei λ 10677 und 11007 zwei schwache Bandenkanten, die als Q-Zweige zweier weiterer Banden aufzufassen sind. Die Feinstruktur dieser Q-Zweige ist nicht aufgelöst, aber man erkennt, daß sie nach Rot abschattiert sind, was auch mit dem Q-Zweig der Bande λ 9645 der Fall ist. Wie bei der letzteren gibt es auch in der Nähe der beiden schwachen Q-Zweige Linien der zugehörigen P- und R-Zweige, die jedoch zu schwach sind, als daß man sie messen könnte. Wenn man die beiden schwachen Q-Zweige mitnimmt, kennt man jetzt 32 Banden, die dem Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens angehören. Von diesen liegen 18 im photographischen Teil. Wir setzen dabei mit Bradley und Mc Kellar voraus, daß die früher bei λ 7957 angegebene Bande keine Realität hat und daß dasselbe mit der Bande λ 9613 der Fall ist, wenn diese letzte Bande nicht mit λ 9645 oben identisch ist. Tabelle 1 gibt die Frequenzen der Linien und ihre Einordnung.

Rotationsstruktur. Man kann die jetzt bekannten Acetylenbanden in drei Typen einteilen. 1. Banden mit Intensitätswechsel ohne Q-Zweig. 2. Banden mit Intensitätswechsel und mit gut ausgebildetem Q-Zweig. 3. Banden ohne Intensitätswechsel und mit schwachem Q-Zweig. Die erste Gruppe umfaßt die meisten Banden. Beispiele der zweiten Gruppe sind 13,7 μ und 9645 Å. Die letztere Bande wird später ein wenig näher besprochen werden. Zu der dritten Gruppe gehören die früher erwähnten Banden λ 10410, 10202 und 7923.

Da das Acetylenmolekül, wie Mecke schon gezeigt hat, linear ist, ist der Bau der Banden einfach, und man kann die bei zweiatomigen Molekülen gebräuchliche Termendarstellung $F(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2 (J+1)^2$ benutzen. Der D_v-Wert ist von der Größenordnung 10^{-6} und darum ohne Bedeutung für die kurzen Serien bei unseren schwachen Banden. Es ist nun von Interesse, einigermaßen genaue B-Werte zu bekommen unter anderem wegen der Hilfe, die diese bei der Prüfung der Kernschwingungsanalyse leisten können. Es ist jedoch schwierig, genügend viele und genügend genaue Differenzen $R(J) - P(J)$ zu erhalten, da die Linien schwach sind und in vielen Fällen von den starken Banden überdeckt werden. Man kann in solchen Fällen die Linien in eine Deslandres-Serie einordnen, wo die n-te Linie die Frequenz

$$\nu_1 + (n-1)\,d_1 - \frac{(n-2)\,(n-1)}{2}\,d_2 \qquad (1)$$

Tabelle 1.

J	λ 10924		J	λ 10410			J	λ 10340	
	P	R		P	R	Q		P	R
3		9160,16	0		9605,18	9602,58	2		9675,03
4			1		07,22		3		
5		64,79	2				4	9658,58	
6			3	9595,50			5	56,09	81,62
7	9134,18	68,74	4	92,98	13,94		6		
8	31,44		5	90,54	16,03		7		85,92
9	28,75	72,53	6	88,06	18,14		8		
10	26,63		7	85,44			9	45,90	90,06
11	23,10	76,12	8				10	43,21	92,06
12	20,30		9	80,18	24,33		11	40,67	94,17
13	17,23	79,47	10	77,63	26,31		12	37,93	96,17
14		81,07	11	74,72			13		98,13
15	11,28	82,68	12	72,02			14		9700,12
16			13	69,27	31,70		15		02,06
17	05,00	85,56	14	66,44	33,80		16		03,95
18			15				17		05,89
19	9098,47	88,36	16	60,67			18		07,82
20			17	57,76			19	18,93	09,61
21		90,77	18	54,82			20		11,58
			19	51,80			21	13,33	13,40
			20	48,81			22	10,39	15,21
			21	45,70			23	07,69	17,08
			22				24		18,84
			23	39,41			25	01,87	20,60
			24	36,17			26		
			25	32,97			27	9596,10	
			26	29,95					
			27	26,55					
			28	23,31					

J	λ 10 202		J	λ 9645			J	λ 7923	
	P	R		P	Q	R		P	R
4	9792,15		1			(10369,83)	3	12611,20	12627,33
5			2				4		
6			3			73,80	5	06,33	
7		9819,31	4				6	03,86	33,49
8	81,94	21,30	5	10352,70		78,22	7	00,91	
9	79,16		6				8	598,26	
10	76,53		7	47,57		82,32	9	95,33	39,15
11	73,93	27,34	8				10	92,57	
12	71,02	28,93	9	42,40	10363,57	86,37	11	89,94	42,73
13			10				12	86,91	
14			11	36,98	62,85	(90,90)	13	83,87	
15	62,56	34,31	12				14	80,87	
16	59,58	36,05	13	31,40	62,14	93,95	15	78,06	
17	56,75		14				16	74,79	
18	53,74		15	25,77	61,33	97,57	17	71,67	
19	50,65		16						
20	47,74		17	20,04	60,35				
21	44,53		18						
			19	14,06	59,37				
			20						
			21	07,89					

J	λ 7865		J	λ 7671		J	λ 6839	
	P	R		P	R		P	R
3		12 719,77	1		13 037,94	1		14 621,53
4			2			2		
5		24,26	3	13 026,20		3	14 609,80	25,95
6			4			4		
7		28,36	5	21,02	46,51	5	04,67	30,08
8			6			6		31,89
9		32,49	7	15,77	50,43	7	599,38	33,82
10			8		52,37	8		
11	12 683,21	36,61	9	10,16	54,03	9	93,84	37,52
12		38,60	10	07,45		10		
13		40,45	11	04,60	57,42	11	88,13	40,88
			12		59,39	12		
			13	98,63		13	82,09	44,08
			14	95,55		14	79,22	
			15	92,61		15	76,14	47,27
			16			16		
			17	86,34		17	69,65	

hat; man zeichnet ν beob. — ν ber. als eine Funktion von n auf und ändert die Konstanten, bis man eine Gerade erhält. Die berechneten Linien sind natürlich genauer als die beobachteten, da die Meßfehler möglichst ausgeglichen sind. Wenn wir $D = 0$ voraussetzen, wird $P(0) - P(1) = 2B''$ und $R(0) - P(0) = 2B'$. Mit den berechneten $R(0)$, $P(0)$ und $P(1)$ erhält man genauere B-Werte auf diese Weise als unter Verwendung der

Differenzen $R(J-1)-P(J+1)$ und $R(J)-P(J)$, denn bei der Bildung dieser Differenzen kann man ja nur Linien verwenden, wo sowohl R als auch das entsprechende P gemessen sind, aber mit der anderen Methode wird jede gemessene Linie benutzt. Noch genauere Werte von B' erhält man für Banden, die den Normalzustand als unteren Zustand haben, wenn man die mit den starken Banden genau bestimmten B'' dazu benutzt, die Konstanten so zu justieren, daß $P(0)-P(1)=2B''$ wird. Daß die Methode genau ist, sieht man auch daran, daß die Justierungen, die dies veranlaßt, unbedeutend sind. Die auf diese Weise berechneten B-Werte findet man in der Tabelle 3 wieder.

In der oben zitierten Arbeit von Hedfeld und Lueg kommt die Eigentümlichkeit vor, daß eine Linie $P(0)$ zu jeder starken Bande angegeben wird, obwohl dies einen Übergang zu einem Niveau bedeuten würde, das nicht existiert. Lochte-Holtgreven und Eastwood (l. c.) nehmen diese Frage zur Diskussion auf hinsichtlich λ 10370, wo sie die Linie λ 9640,7 beobachten. Sie nehmen an, daß dies die Linie ist, die Hedfeld und Lueg beobachtet haben und beweisen, daß sie unmöglich $P(0)$ sein kann. Statt dessen sind sie der Ansicht, daß die fragliche Linie als schwacher Q-Zweig gedeutet werden muß und sie diskutieren auch die Möglichkeit, daß diese Linie der Q-Zweig einer superponierenden Bande ist, die ohne Intensitätswechsel sein sollte. Die Frequenzen der Linien dieser Bande sollten sich so wenig von denen der Hauptbande unterscheiden, daß sie nur eine Verbreiterung der letzten bewirken. Sie finden eine Stütze für diese Annahme darin, daß Mecke und Childs das Verhältnis 2,7 : 1 der Intensität einer starken zu einer schwachen Linie gefunden haben statt 3 : 1, das zu erwarten wäre. Es wird unten gezeigt, daß eine superponierende Bande tatsächlich existiert, und daß sie auch einen Q-Zweig hat, aber dieser Q-Zweig liegt bei ν 9602,58 anstatt bei ν 9640,7. Die einzelnen Linien der zwei Banden superponieren sich auch gar nicht so regelmäßig wie Lochte-Holtgreven und Eastwood es angenommen haben und ihre Erklärung für das Verhältnis 2,7 : 1 kann also nicht richtig sein. Die von Lochte-Holtgreven und Eastwood angegebene Linie ν 9640,7 ist als $P(10)$ der Bande λ 10340 zu deuten. Ein ganz eindeutiger Beweis dafür, daß diese Linie nicht Q-Zweig der Bande ohne Intensitätswechsel sein kann, liefert eine Aufnahme bei niedriger Temperatur, die unten näher beschrieben wird. Bei dieser Aufnahme ist diese Linie mit gewöhnlicher Intensität zu sehen, während die anderen Linien der fraglichen Bande verschwunden sind. Außerdem finden wir in der Nullücke der Hauptbande die Linien ν 9638,65 und 9639,13. Die letztere ist $R(17)$ in der Bande λ 10410. Es bleibt also ν 9638,65 übrig.

Die Bande λ 10410 tritt mit relativ großer Intensität hervor. Diese Bande entsteht durch Absorption von Molekülen, die sich in dem niedrigsten aktivierten Zustand ν_5 befinden. Die Differenz zwischen ν_5 und ν_4 ist indessen ziemlich klein. ν_5 ist 618 cm^{-1} und ν_4 729 cm^{-1} und es wäre daher zu erwarten, daß eine Bande $3\,\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ existiert, wenn auch mit schwacher Intensität. Es gibt nun nichts, das der Annahme widerspricht, daß die Linien der Tabelle 2 dem R-Zweig dieser Bande angehören.

Tabelle 2.

Einordnung	R (8)	R (9)	R (12)	R (13)
Beobachtet	9628,95	9631,07	9636,78	9638,65
Berechnet	9628,96	9630,97	9636,78	9638,65

Die Bande hat keinen Intensitätswechsel. Unter Verwendung der Formel (2) unten (Kernschwingungsanalyse) kann man berechnen, daß $B'' = 1{,}1769$ und $B' = 1{,}1585$ ist, was $P(0) - P(1) = 2{,}3538$ und $R(0) - P(0) = 2{,}3170$ gibt. Die Differenz d_2 der Formel (1) sollte $\therefore$ 0,0368 sein. Man erhält zwar bessere Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten ν-Werten, wenn $d_2 = 0{,}0345$ benutzt wird ($\nu_1 = 9628{,}96$ und $d_1 = 2{,}006$), aber eben daß die Differenz so klein ist, deutet darauf hin, daß die Einordnung richtig ist. Aus den Linien der Tabelle 2 würde man ν_0 bei 9609 erwarten. Wenn man die unten angegebenen Kernschwingungskonstanten benutzt, erhält man ν_0 9584. Die Differenz ist zwar groß, man muß aber bedenken, daß nur vier schwache Linien gemessen werden konnten.

Bei der Bande λ 10162 sind zwei Linien in der Nullücke $\nu = 9834{,}31$ und 9836,05 zu beobachten, aber man kann zeigen, daß sie R (15) bzw. R (16) der Bande λ 10202 sind. Was λ 8617 betrifft, liegen dort in der Nullücke ein paar Linien; auch diese lassen sich zwanglos in zwei Serien, die nicht der Hauptbande angehören, einordnen. Diejenige Linie, die Hedfeld und Lueg als P (0) der Bande λ 7886 angeben, paßt ausgezeichnet als P (14) der Bande λ 7865, obgleich es nicht möglich gewesen ist, sie mit der 16,5 m-Absorptionsstrecke zu beobachten. Diese Bande zeigt Intensitätswechsel und P (15) ist auf der Platte deutlich zu sehen, obwohl zu schwach, als daß sie genau gemessen werden könnte. P (13) fällt mit R (0) der Bande λ 7886 zusammen. Aus all dem folgt, daß, wie schon Herzberg und Spinks (S. 391) vermuteten, die Linien in den Nullücken der Hauptbanden zu anderen Banden gehören, die von den Hauptbanden überdeckt sind, die aber an verschiedenen Punkten und besonders in der Nullücke von der starken Bande getrennt werden können.

Kernschwingungsanalyse. Für die Nullinien gilt angenähert die Formel

$$G = \omega_1 v_1 + \omega_2 v_2 + \omega_3 v_3 + \omega_4 v_4 + \omega_5 v_5 + x_{11} v_1^2 + x_{22} v_2^2 + x_{33} v_3^2 + x_{44} v_4^2 + x_{55} v_5^2 + x_{12} v_1 v_2 + x_{13} v_1 v_3 + \cdots x_{45} v_4 v_5.$$

Herzberg und Spinks haben früher die meisten vorkommenden Konstanten berechnet. Sie sahen sich auch veranlaßt, wegen der Größe von x_{33} einen Term dritten Grades $y_{333} v_3^3$ hinzuzufügen. Mit Hilfe dieser Konstanten erhalten wir nun folgende Einordnung der Banden.

Tabelle 3.

λ	ν beob.	Einordnung	ν ber.	Typus	B' beob.	B' ber.	B'' beob.
5425	18430,2	$\nu_2 + 5\,\nu_3$	18411,7	∥	1,134	1,140	
6408	15600,0	$5\,\nu_3$		∥	1,1442	1,146	
6839	14617,0	$\nu_1 + \nu_2 + 3\,\nu_3$	14630	∥	1,1492	1,1459	
7671	13033,3	$\nu_1 + 3\,\nu_3 + 2\,\nu_4$*)		∥	1,151	1,152	
7865	12710,7	$\nu_1 + 3\,\nu_3 + 2\,\nu_5$	12708	∥	1,162	1,157	
7923	12618,4	$\nu_2 + 3\,\nu_3 + \nu_5 - \nu_5$	12637	∥	1,155	1,155	1,1794
8483	11782,8	$\nu_1 + 2\,\nu_2 + \nu_3$	11794	∥	1,152	1,152	
9645	10364,8	$\nu_2 + 2\,\nu_3 + \nu_4$		⊥	1,1587	1,1582	
10202	9801,7	$2\,\nu_2 + \nu_3 + \nu_5 - \nu_5$	9820	∥	1,1610	1,1604	1,1794
10340	9667,9	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + 2\,\nu_5$		∥	1,1634	1,1632	
10410	9602,6	$3\,\nu_3 + \nu_5 - \nu_5$		∥	1,1613	1,1610	1,1794
10677	9366	$\nu_1 + 2\,\nu_2 + \nu_4$?|	9444	⊥			
		$2\,\nu_1 + \nu_2 + 3\,\nu_4$?|	9477				
10924	9151,7	$3\,\nu_1 + \nu_3$		∥	1,1524	1,1523	
11007	9085	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_5$	9116	⊥			

*) In einem „Letter to the Editor" in Phys. Rev. 1. Januar 1936 ist diese Bande als $3\,\nu_2 + \nu_3$ gedeutet worden, was wahrscheinlich nicht richtig ist.

Die Anzahl der möglichen Kombinationen wird durch die Dennisonschen Auswahlregeln (l. c.) begrenzt, mit deren Hilfe sich auch aussagen läßt, ob eine Bande einen kräftigen Q-Zweig haben soll oder nicht. Es ist bei dieser Gelegenheit von Interesse, zu betonen, daß diese Auswahlregeln tatsächlich die beste Übereinstimmung für die große Anzahl von Banden, die man bei Acetylen kennt, gibt.

Die Banden geben jetzt die Möglichkeit, diejenigen anharmonischen Konstanten zu berechnen, die von Herzberg und Spinks noch nicht bestimmt werden konnten.

$\omega_1 = 1981{,}3$, $\omega_2 = 3358{,}4$, $\omega_3 = 3318{,}4$, $\omega_4 = 726{,}9$, $\omega_5 = 644{,}3$.

$x_{11} = -7{,}3$, $x_{22} = +13{,}6$, $x_{33} = -28{,}1$, $x_{44} = +2{,}4$,

$x_{55} = -26{,}3$, $y_{333} = -2{,}3$, $x_{12} = -4{,}9$, $x_{13} = -4{,}9$,

$x_{14} = -1{,}3$, $x_{15} = -0{,}2$, $x_{23} = -112{,}1$, $x_{24} = -9{,}3$,

$x_{25} = -1{,}2$, $x_{34} = -4{,}5$, $x_{35} = -12{,}4$, $x_{45} = -18{,}8$.

x_{44} ist mit Hilfe von λ 7671 bestimmt worden. λ 9645 gibt x_{34} und λ 10924 gibt x_{11}. Die drei neuen Konstanten sind von plausibler Größenordnung, was gleichzeitig eine Bestätigung der Richtigkeit der Schwingungsanalyse bildet. Die Kolonne ν ber. der Tabelle 3 ist mit Hilfe dieser Konstanten berechnet worden und ist in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten.

Die B-Werte in Tabelle 3 kann man dazu verwenden, eine Kontrolle oben erwähnter Analyse zu erhalten. Es soll nämlich ein Zusammenhang zwischen den verschiedenen B_v-Werten existieren, der etwa durch die folgende Formel dargestellt werden kann:

$$B_v = B_0 - \Sigma \alpha_i v_i. \tag{2}$$

Die beste Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen B_v-Werten erhält man mit $\alpha_1 = 0{,}00617$, $\alpha_2 = 0{,}00647$, $\alpha_3 = 0{,}00613$, $\alpha_4 = 0{,}0000$, $\alpha_5 = -0{,}0025$ [1]). Die unter der Überschrift $B'_{ber.}$ in Tabelle 3 angegebenen Werte sind mit diesen Konstanten und $B_0 = 1{,}17692$ berechnet worden. Daß die Übereinstimmung gegen kurze Wellen ein wenig schlechter wird, ist leicht zu verstehen, da ja bei höheren Oberschwingungen die Terme höheren Grades sich immer mehr geltend machen. Die Tabelle bildet also eine gute Stütze für die Einordnung der Banden. B beob. gibt die Werte an, die mit der im Abschnitt „Rotationsanalyse" erwähnten Methode erhalten sind.

Die Tieftemperaturaufnahme. Wir wollen nun die Banden *ohne* Intensitätswechsel ein wenig näher betrachten. Wenn eine Querschwingung aktiviert ist, erhält das Molekül im allgemeinen einen Drehimpuls um die Molekülachse, und dieser Drehimpuls ergibt, wenn er sich mit der gewöhnlichen Rotation kuppelt, eine Aufspaltung jedes Rotationsniveaus in zwei nahe beieinanderliegende Niveaus, ganz entsprechend der Λ-Verdoppelung bei zweiatomigen Molekülen, von denen jeweils das eine dreimal so großes statistisches Gewicht hat wie das andere. Wenn jetzt sowohl im oberen als auch im unteren Zustand einer Bande eine Querschwingung angeregt ist und die Aufspaltung etwa dieselbe in den beiden Zuständen ist, werden sich jeweils eine schwache und eine starke Linie superponieren und der Intensitätswechsel verschwindet.

[1]) Die Werte von α_4 und α_5 weichen zwar ein wenig von den von Herzberg und Spinks angegebenen ab, aber die Summe in der Formel $B_e = B_0 + \frac{1}{2}\Sigma\alpha_i$ ist dieselbe. Die r-Werte, die G. Herzberg, F. Patat und J. W. T. Spinks in Nature **133**, 951, 1934 unter Verwendung der Trägheitsmomente von gewöhnlichem und schwerem Acetylen berechnet haben, werden daher von dieser Änderung nicht beeinflußt.

Wenn die Banden ohne Intensitätswechsel auf diese Weise zu erklären sind, sollten sie auf der Platte nicht hervortreten, wenn das Absorptionsrohr bei niedriger Temperatur gehalten wird. In der Fig. 1 ist das Ergebnis einer solchen Tieftemperaturaufnahme zu sehen. Oben ist zum Vergleich eine Aufnahme bei gewöhnlicher Temperatur wiedergegeben, auf der alle oben erwähnten Banden hervortreten. Bei der unteren Aufnahme war das Absorptionsrohr von *Trockeneis* umgeben ($c : a$ — 80° C) und man sieht,

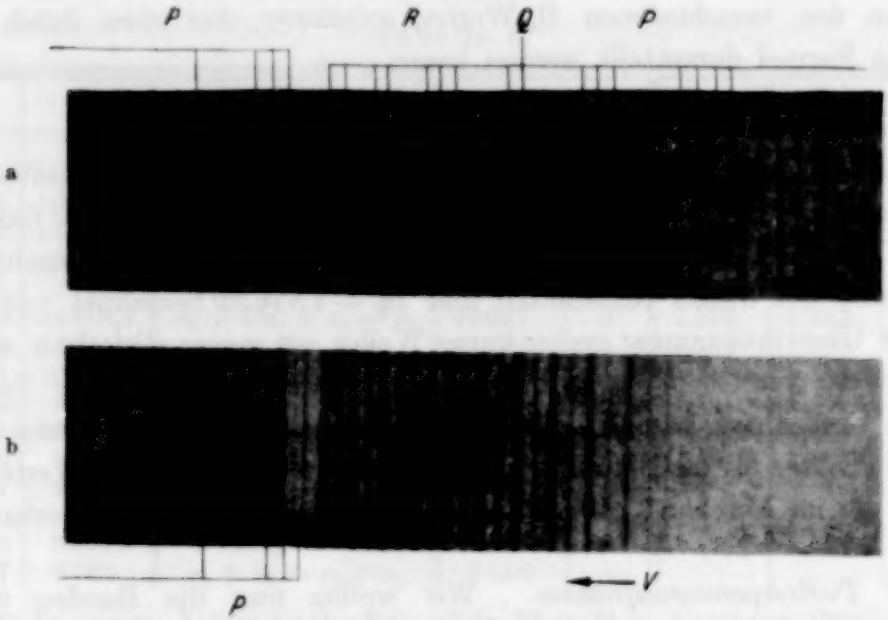


Fig. 1. a) zeigt eine Aufnahme bei gewöhnlicher Temperatur. Man findet dort die Hauptbande λ 10370 zusammen mit den beiden Banden λ 10340 *mit* Intensitätswechsel und λ 10410 *ohne* Intensitätswechsel. b) zeigt eine Aufnahme bei — 80° C. Die Hauptbande und die Bande mit Intensitätswechsel sind noch vorhanden, aber die Bande ohne Intensitätswechsel ist verschwunden.

daß auf dieser Aufnahme diejenigen Linien, die der Bande λ 10410 angehören, verschwunden sind, nebst den Linien in der Nullücke, von denen wir annehmen, daß sie zu $3\,\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ gehören. Die übrigen Banden sind noch mit derselben Intensität wie früher vorhanden. Damit ist also bewiesen, daß die Bande λ 10410 den Normalzustand des Moleküls nicht als Grundzustand hat, wie Herzberg und Spinks auch vorausgesagt haben. Im Einklang mit der obigen Deutung ist es, daß diese Bande einen schwachen aber gut meßbaren Q-Zweig hat, der jedoch mit der zur Verfügung stehenden Apparatur nicht aufgelöst werden konnte.

Aufspaltung der entarteten Schwingungsniveaus mit wachsender Rotation. Die Größe der Aufspaltung der einzelnen Rot-Niveaus, die oben diskutiert worden ist, kann gemessen werden, wenn bei einer Bande die Querschwingung

nur in *einem* der Zustände angeregt ist. Eine solche Bande ist λ 9645. Sie ist in der Schwingungsanalyse als $\nu_2 + 2\nu_3 + \nu_4$ gedeutet worden. Diese Kombination soll nach Dennisons Auswahlregeln einen kräftigen Q-Zweig geben. Das ist tatsächlich der Fall und die gute Übereinstimmung der B-Werte in Tabelle 3 stützt ebenso diese Einordnung. Die Richtigkeit der Rotationsanalyse geht aus folgenden Tatsachen hervor.

Hier sind zwar nur diejenigen Linien gemessen, die in der Tabelle 1 angegeben sind, aber zwischen den stärksten von diesen gibt es schwache Linien. Die Bande hat also alternierende Intensität, was übrigens auch aus der Größe der B-Werte hervorgeht. Daß der Q-Zweig zu der Bande gehört, sieht man leicht ein, da er gerade an der Stelle $P(0)$ endet. Wenn die Q-Linien von derselben Gruppe von Niveaus wie P und R ausgingen, würde

$$R(J) + P(J+1) = Q(J) + Q(J+1) \tag{3}$$

sein. Es ist allerdings hier unmöglich, zwei aufeinanderfolgende Linien der Q-Serie zu erhalten, da jede zweite zu schwach ist, als daß man sie messen könnte, aber man kann die nach Formel (1) berechneten Werte benutzen. Es zeigt sich, daß die Gleichung (3) *nicht* erfüllt ist. Vielmehr zeigt, wie aus Tabelle 4 hervorgeht,

$$[R(J) + P(J+1)] - [Q(J) + Q(J+1)]$$

einen mit J verlaufenden Gang, weit außerhalb der Versuchsfehlergrenze. Zur Beurteilung der Meßgenauigkeit ist in der 3. und 4. Kolonne der Tabelle 4 das Ergebnis zweier voneinander vollständig unabhängiger Messungen des Q-Zweiges wiedergegeben. Die Differenz $\frac{1}{2}\{[R(J) + P(J+1)] - [Q(J) + Q(J+1)]\}$ in Kolonne 5 ist, wie man sieht, von einer ganz anderen Größenordnung als die Abweichungen der beiden Messungen. Diese Differenz kann nur in der Weise gedeutet werden, daß die Q-Linien von Niveaus kommen, die höher liegen als die Gruppe von Niveaus, von denen P und R ausgehen, infolge der Λ-ähnlichen Aufspaltung der Querschwingungsniveaus. In Fig. 2 ist eine Kurve aufgezeichnet worden, die die Größe der Aufspaltung als Funktion von $J(J+1)$ gibt. Man erhält, wie ersichtlich ist, eine Gerade und wenn man $\Delta\nu = k \cdot J \cdot (J+1)$ setzt, wird $k = 0{,}0039$.

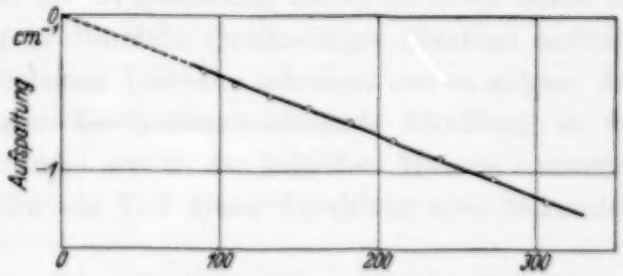


Fig. 2. Die Aufspaltung der Rotationsniveaus als Funktion von $J(J+1)$.

Auch der quantitative Verlauf dieser Aufspaltung in Abhängigkeit von J ist also analog der Λ-Aufspaltung von $^1\Pi$-Zuständen bei zweiatomigen Molekülen.

Tabelle 4.

J	$\frac{R(J)+P(J+1)}{2}$	$\frac{Q(J)+Q(J+1)}{2}$		Differenz
9	10 362,95	10 363,32		— 0,36
10	62,57	63,02		— 0,45
11	62,17	62,69	62,70	— 0,52
12	61,72	62,32	62,35	— 0,60
13	61,24	61,93	61,96	— 0,69
14	60,72	61,52	61,56	— 0,80
15	60,17	61,09	61,13	— 0,92
16	59,58	60,63	60,67	— 1,05
17	58,95	60,14	60,19	— 1,19

Die Untersuchung ist durch ökonomische Unterstützung von „Liljewalchs stipendiefond" möglich geworden. Die experimentelle Arbeit wurde in dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt ausgeführt. Ein Teil der Apparatur ist von der Ernst-Ludwig-Hochschulgesellschaft, Darmstadt, zur Verfügung gestellt worden. Es ist mir auch eine angenehme Pflicht, der „Agfa" für die liebenswürdige Überlassung ihrer schönen Platten zu danken. Bei dieser Gelegenheit ist es mir ein Vergnügen, Prof. Dr. Gerh. Herzberg, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat, und der besonders bei den Tieftemperaturaufnahmen experimentell mitgearbeitet hat, meinen herzlichsten Dank zu sagen. Dem Institutsvorstand Prof. Dr. H. Rau bin ich zu Dank verpflichtet wegen der freundlichen Aufnahme in seinem Institut und der Bereitstellung der Institutsmittel. Prof. E. Hulthén danke ich für wertvolle Diskussionen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, Januar 1936.

Zur Struktur der kosmischen Ultrastrahlung.

Von **R. Hilgert** und **W. Bothe** in Heidelberg.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Januar 1936.)

Mittels Zwei- und Vierfachkoinzidenzen wird die Teilchenstrahlung untersucht, welche in Bleiplatten verschiedener Flächenausdehnung entsteht. Während in freier Luft die Wirkung einer ausgedehnten Fläche sich additiv aus den Wirkungen ihrer Teilflächen zusammensetzt, ist sie unter einem Kohlefilter erheblich größer. Dies wird dahin gedeutet, daß die teilchenauslösende Strahlung eine Bündelstruktur besitzt.

1. Ziel und Prinzip der Versuche. Von den verschiedenen Strahlenarten, welche die komplexen Erscheinungen der Ultrastrahlung hervorrufen, ist es namentlich die „teilchenauslösende Strahlung", welche noch sehr der näheren Untersuchung bedarf. In der von Geiger[1]) eingeführten zweckmäßigen Nomenklatur ist sie als „B-Strahlung" zu bezeichnen, sofern sie aus einer primären „A-Strahlung" entsteht; sie löst dann ihrerseits die „C-Strahlung" aus, welche die Teilchengarben enthält, deren Existenz durch Nebelkammeraufnahmen und Koinzidenzversuche sichergestellt ist.

Während die A- und C-Strahlung aus ionisierenden Teilchen besteht, spricht alles dafür, daß die teilchenauslösende Strahlung nicht direkt ionisiert; am wahrscheinlichsten ist sie vom Charakter einer γ-Strahlung. Ob sie eine wirkliche B-Strahlung ist, also durch die Primärstrahlung in der irdischen Materie erzeugt wird, war bisher nicht direkt entschieden, teilweise auch bezweifelt worden[2]).

Das gleichzeitige Auftreten mehrerer Teilchengarben in der Nebelkammer[3]), sowie gewisse Besonderheiten, die sich bei vergleichenden Messungen mit Ionisationskammer und Zählrohr unter variierten Filterbedingungen zeigten[4]), legten die Fragestellung nahe, ob etwa schon die teilchenauslösende Strahlung in Bündeln gleichzeitiger Strahlen auftritt.

Die im folgenden beschriebenen Versuche scheinen uns zu zeigen, daß unter bestimmten Bedingungen die teilchenauslösende Strahlung in der Tat gebündelt ist, daß die Bündel erst in der irdischen Materie entstehen und daß daher zum mindesten ein Teil dieser Strahlung eine Sekundär-

---

[1]) Vgl. H. Geiger, Ergebn. d. exakt. Naturwissensch. **14**, 42, 1935. — [2]) Vgl. B. Rossi, Actualités scientif. et industr., Nr. 248, Paris 1935; auch P. Auger u. A. Rosenberg, Journ .de phys. **6**, 229, 1935. — [3]) P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 699, 1933; C. D. Anderson, R. A. Millikan, S. Neddermeyer u. W. Pickering, Phys. Rev. **45**, 352, 1934. — [4]) R. Hilgert, ZS. f. Phys. **93**, 589, 1935.

strahlung (B-Strahlung) ist. Die Versuche wurden nach folgendem Prinzip angestellt. Es wurde nach Teilchengruppen gesucht, deren Einzelteilchen zwar gleichzeitig, aber an verschiedenen Stellen einer Bleischicht ausgelöst werden. Die Entstehungsweise solcher Teilchengruppen sollte durch Änderung der Vorfilterung geklärt werden. Der Nachweis der Teilchengruppen geschah mittels Koinzidenzen zwischen Geiger-Müllerschen Zählrohren.

2. *Allgemeine Versuchsanordnung.* Anknüpfend an frühere Versuche[1]) wurde der größte Teil der Messungen unter einem Filter aus Kohle ausgeführt. Der aus Steinkohlebriketts aufgebaute Klotz war 58 cm dick und hatte eine untere Fläche von 84×96 cm^2, die obere Fläche war etwas größer.

Die Zählrohre hatten 3 cm inneren Durchmesser und 15 cm wirksame Länge. Sie waren aus 1 mm starkem Pertinaxrohr hergestellt, welches auf der Innenseite durch Einreiben von Graphit leitend gemacht war. Die Zählrohre hatten einen Nulleffekt von rund 90 Ausschlägen/min; dieser rührte hauptsächlich von der ziemlich starken Radioaktivität der Gebäudewände her. In der Nähe der Zählrohre wurden alle entbehrlichen Massen vermieden.

Versuche mit zwei Zählrohren.

3. *Versuch 1: Zweifachkoinzidenzen unter Kohle* (Fig. 1). Zwei Zählrohre wurden nebeneinander gelegt, mit einem Abstand von 4 cm zwischen den Achsen und 55 cm unterhalb der Unterfläche des Kohlefilters. Es erwies sich als nötig, zwischen die beiden Zählrohre noch einen Pertinaxstreifen von 0,2 cm Dicke zu setzen, weil sonst die Radioaktivität der Umgebung allzu viele Störkoinzidenzen erzeugte. Über jedes Zählrohr konnte ein Bleistreifen von $1 \times 5 \times 28$ cm^3 gebracht werden. Hierbei änderten sich die Ausschlagszahlen so wenig, daß die Änderung der zufälligen Koinzidenzen ganz außer Betracht bleiben konnte.

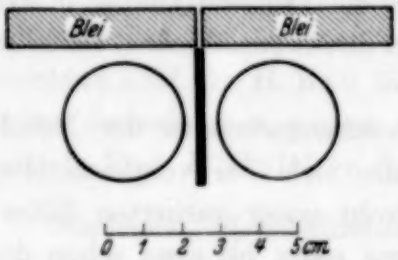


Fig. 1. Anordnung für Zweifachkoinzidenzen.

Die Koinzidenzen wurden mit einer Doppelgitterröhre gezählt[2]), und zwar alternierend unter folgenden Bedingungen:

a) Kein Blei über beiden Zählrohren: | 0 0 |;
b) 1 cm Blei über einem der beiden Zählrohre: | 0 1 |, | 1 0 |;
c) 1 cm Blei über beiden Zählrohren: | 1 1 |.

[1]) R. Hilgert, a. a. O. — [2]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **59**, 1, 1929.

Für jeden dieser vier Fälle wurde insgesamt rund 40 Stunden lang gezählt. Das Ergebnis zeigt die erste Hälfte der Tabelle 1. Man sieht, daß *ein* Bleistrahler allein höchstens eine geringe Erhöhung der Koinzidenzhäufigkeit hervorruft, dagegen beide Bleistrahler zusammen weit mehr als das Doppelte davon. Die Wirkung der beiden Bleistrahler ist also nicht additiv.

Tabelle 1. Zweifachkoinzidenzen.

Versuch	Anordnung	Koinzidenzen/Std.	Mittel	Differenz
1 unter Kohle	|0 0|	170,6 ± 1,9	174,1 ± 1,5	3,5 ± 2,4
	|0 1|	174,4 ± 2,0		
	|1 0|	173,7 ± 2,2		29,9 ± 2,5
	|1 1|	204,0 ± 2,1		
2 im Freien	|0 0|	139,9 ± 2,0	185,7 ± 1,6	45,8 ± 2,5
	|0 1|	186,3 ± 2,3		
	|1 0|	185,2 ± 2,3		45,6 ± 2,9
	|1 1|	231,3 ± 2,5		

4. Versuch 2: Zweifachkoinzidenzen in freier Luft. Jetzt wurden genau dieselben Messungen ausgeführt, nur nicht unter dem Kohlefilter, sondern auf der Freiterrasse des Instituts unter einem dünnen Zelt. Gegen etwaige Witterungseinflüsse wurden sorgfältige Vorkehrungen getroffen. Das Ergebnis dieses Versuchs ist ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt. Man sieht, daß nunmehr beide Bleistrahler zusammen gerade die doppelte Erhöhung der Koinzidenzhäufigkeit ergeben wie einer allein, die Wirkung der Bleistrahler ist genau additiv.

5. Diskussion der Zweifachkoinzidenzversuche. Die Erhöhung der Häufigkeit von Zwei- und Mehrfachkoinzidenzen durch aufgelegte Bleischichten ist eine bekannte Tatsache. Man pflegt sie so zu deuten, daß jedesmal in dem Blei eine Teilchengarbe ausgelöst wird, und die Zählrohre von je einem Teilchen derselben Garbe durchquert werden (Fig. 2a). Die Abhängigkeit dieser Koinzidenzen von der Bleidicke wird durch die „Rossische Kurve" beschrieben[1]). Falls nun die Teilchen, welche die Koinzidenzen

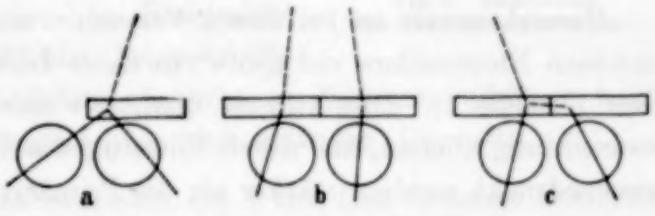


Fig. 2. Entstehungsarten von Zweifachkoinzidenzen.

[1]) Vgl. H. Geiger, a. a. O. Unsere Anordnung schließt allerdings nicht ganz aus, daß auch ein einzelnes, im Blei ausgelöstes Teilchen, welches stark gegen die Vertikale geneigt verläuft, eine Koinzidenz erzeugt.

erzeugen, wirklich alle von einem Punkt oder einem sehr engen Bereich des Bleistrahlers ausgehen, kann nichts anderes erwartet werden, als der Versuch 2 zeigt: die Wirkungen der beiden Bleistrahler sollten sich addieren. Der Versuch 1 zeigt nun aber etwas ganz anderes, nämlich einen Überschuß über die Summe der Einzelwirkungen. Die nächstliegende Deutung dieses Überschusses ist folgende. Aus der Kohle kommen Bündel von gleichzeitigen B-Strahlen. Je ein Strahl eines solchen Bündels trifft einen der beiden Bleistrahler und löst dort einen C-Strahl (oder eine C-Garbe) aus, welcher eines der Zählrohre zum Ansprechen bringt (Fig. 2b).

Es sei hervorgehoben, daß der Versuch 1, für sich genommen, auch eine andere Deutung zulassen würde. Ein *einzelner* Auslösestrahl erzeugt in dem einen Strahler ein Teilchen und gleichzeitig einen weiteren Sekundärstrahl irgendwelcher Art, welcher seinerseits in dem zweiten Strahler ein weiteres Teilchen auslöst (Fig. 2c). Dieser Vorgang würde zwar ebenfalls die Additivität aufheben, aber er sollte in freier Luft ebenso möglich sein, wie unter Kohle. Somit widerspricht der Versuch 2 dieser Deutung. Dagegen erklärt sich nach der ersten Deutung das Ergebnis von Versuch 2 ohne weiteres in folgender Weise. Die auslösenden Bündel entstehen in der Materie über den Zählrohren, und zwar durchschnittlich in einer Entfernung, welche ihrem mittleren Durchdringungsvermögen entspricht. Diese Entfernung ist beim Versuch 2 wegen der geringen Dichte der Luft sehr groß, daher haben sich die Strahlen eines Bündels auf dem Wege bis zu den Zählrohren schon so weit voneinander entfernt, daß sie nicht mehr zusammen, sondern nur noch einzeln erfaßt werden. Somit spricht der Vergleich der Versuche 1 und 2 sehr dafür, daß die beobachtete auslösende Strahlung ihrerseits erst durch die Primärstrahlung in der irdischen Materie erzeugt wird, also eine echte B-Strahlung ist.

Bemerkenswert ist bei diesen Versuchen noch, daß die Wirkung eines einzelnen Bleistrahlers viel größer in freier Luft ist als unter dem Kohlefilter (Tabelle 1). Dies stimmt qualitativ mit der mehrfach gemachten Beobachtung überein, daß durch Filterung die Teilchengarben relativ stark herabgedrückt werden, stärker als die Primärstrahlung[1]). Eine allgemein angenommene Deutung dieser Erscheinung steht noch aus. Daß sie hier so stark hervortritt, könnte damit zusammenhängen, daß hier nur Teilchengarben von sehr großer Divergenz zur Beobachtung kommen (Fig. 2a).

Recht störend ist bei diesen Zweifachkoinzidenzmessungen der hohe Nulleffekt, von welchem sich die eigentlichen Effekte nur wenig abheben.

[1]) Vgl. B. Rossi, a. a. O.

Deshalb wurden nunmehr Versuche mit Vierfachkoinzidenzen ausgeführt. Diese Versuche dienten gleichzeitig dazu, noch einen Einwand zu entkräften, den man gegen den Versuch 1 erheben könnte (Ziff. 10). Allerdings haben die Vierfachkoinzidenzen nur sehr geringe Häufigkeit, daher mußten wiederum ziemlich lange Meßdauern angewandt werden[1]).

Versuche mit vier Zählrohren.

6. Versuch 3: Vierfachkoinzidenzen mit 1 cm *Blei über den Zählrohren.* Die Anordnung (Fig. 3) wurde so getroffen, daß eine von einem Punkte des Bleistrahlers ausgehende Teilchengarbe nur dann eine Vierfachkoinzidenz erzeugen konnte, wenn sie mindestens drei Einzelteilchen enthielt, während ein B-Bündel nur zwei Teilchen auszulösen brauchte, um eine Koinzidenz hervorzurufen. Die oberen Zählrohrachsen lagen 13 cm unter der Unterseite des Kohlefilters. Für die Zählung der Vierfachkoinzidenzen wurde im wesentlichen die Rossische Schaltung benutzt[2]). Sonst entsprach das Meßverfahren ganz demjenigen der Versuche 1 und 2. Die beiden Bleistrahler waren $1 \times 5 \times 15$ cm^3 groß. Die Ergebnisse dieses Versuchs sind in Tabelle 2 und Fig. 4 (linke Hälfte ⊙) wiedergegeben. Die Symbole in der dritten Spalte der Tabelle 2 sind leicht verständlich; die untere Zeile jedes Symbols (0 0) soll bedeuten, daß zwischen den oberen und den unteren Zählrohren kein Blei lag. Man sieht, daß ein einzelner Bleistrahler keine außerhalb der Meßfehler liegende Erhöhung der Koinzidenzhäufigkeit bewirkt. Dagegen erhöhen beide Strahler zusammen die Koinzidenzen fast auf das Doppelte.

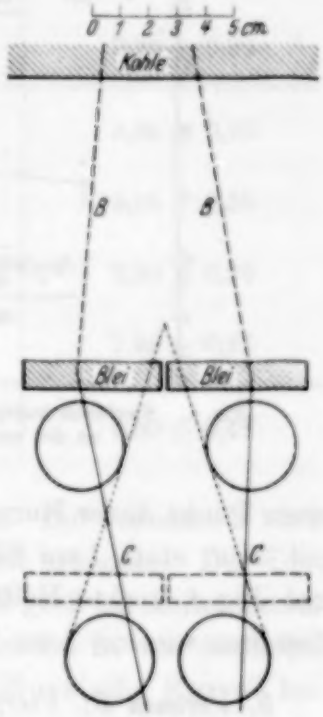


Fig. 3. Anordnung für Vierfachkoinzidenzen.

7. Versuch 4: Vierfachkoinzidenzen mit 1 cm *Blei zwischen den Zählrohren.* Die Lage der beiden Bleistreifen bei diesem Versuch ist in Fig. 3 gestrichelt eingezeichnet. Dieser Versuch schien uns für die vollständige Diskussion nötig (s. w. u.). Das Ergebnis ist ebenfalls in Tabelle 2 und Fig. 4 (linke Hälfte ×) eingetragen. Es besagt, daß weder mit einem noch

[1]) Eine obere Grenze war uns leider durch den Weggang des einen von uns gesetzt. — [2]) B. Rossi, Nature **125**, 636, 1930.

mit beiden Bleistreifen eine merkliche Änderung in der Koinzidenzhäufigkeit eintritt, wenn die Strahler nicht über, sondern zwischen die Zählrohre gebracht werden.

8. Versuch 5: Vierfachkoinzidenzen mit 2 cm *Blei.* Mit der gegenwärtigen Anordnung schien es schwierig, die vollständige Dickenabhängigkeit des Effektes mit einiger Genauigkeit auszumessen. Um wenigstens noch

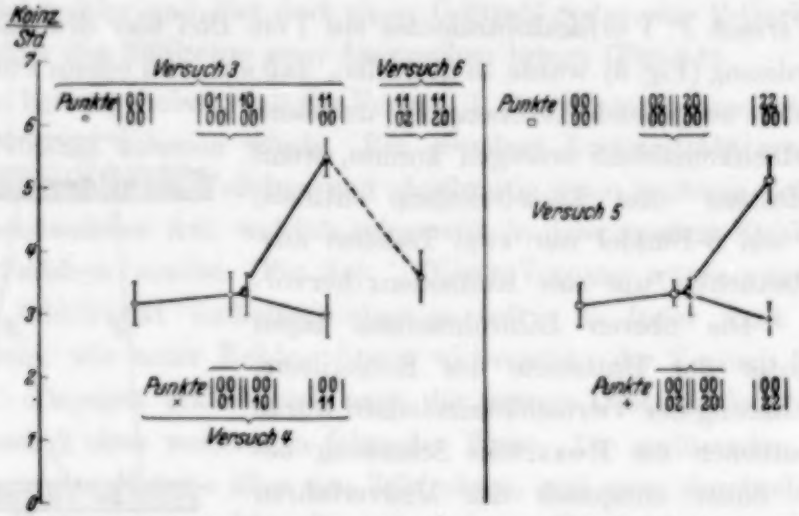


Fig. 4. Vierfachkoinzidenzen. Die Zahlen in den Symbolen bedeuten cm Blei an der entsprechenden Stelle der Anordnung Fig. 3.

einen Punkt dieser Kurve angenähert festzulegen, wurden noch Messungen mit 2 cm statt 1 cm Blei ausgeführt. Die Ergebnisse, die in Tabelle 2 und Fig. 4 (rechte Hälfte ⊡ bzw. +) wiedergegeben sind, sind praktisch dieselben wie mit 1 cm Blei.

9. Versuch 6: Vierfachkoinzidenzen mit Blei über und zwischen den Zählrohren. Ein kurzer Versuch wurde noch mit den Anordnungen $\left|\begin{matrix}11\\02\end{matrix}\right|$ und $\left|\begin{matrix}11\\20\end{matrix}\right|$ gemacht, d. h. über den Zählrohren lagen ständig beide 1 cm-Strahler, außerdem konnten 2 cm Blei über das eine der unteren Zählrohre gebracht werden. Ohne das letztere, d. h. in der Anordnung $\left|\begin{matrix}11\\00\end{matrix}\right|$, ergab sich derselbe Wert wie in Versuch 3, mit der 2 cm-Schicht der Wert, der in die letzte Zeile der Tabelle 2 und die linke Hälfte der Fig. 4 aufgenommen ist (⊙). Dieser Wert übersteigt den Nulleffekt wenig oder gar nicht. Man sieht also, daß die durch das aufgelegte Blei erzeugten Koinzidenzen zum größten Teil durch das zwischengelegte Blei wieder zum Verschwinden gebracht werden.

Tabelle 2. Vierfachkoinzidenzen unter Kohle[1]).

Versuch	Meßstunden	Anordnung	Koinzidenzen/Std.
3	28	$\left\|\begin{matrix}0&0\\0&0\end{matrix}\right\|$	$3{,}16 \pm 0{,}34$
	28	$\left\|\begin{matrix}0&1\\0&0\end{matrix}\right\|, \left\|\begin{matrix}1&0\\0&0\end{matrix}\right\|$	$3{,}32 \pm 0{,}35$
	59	$\left\|\begin{matrix}1&1\\0&0\end{matrix}\right\|$	$5{,}50 \pm 0{,}31$
4	28	$\left\|\begin{matrix}0&0\\0&1\end{matrix}\right\|, \left\|\begin{matrix}0&0\\1&0\end{matrix}\right\|$	$3{,}32 \pm 0{,}34$
	26	$\left\|\begin{matrix}0&0\\1&1\end{matrix}\right\|$	$2{,}96 \pm 0{,}34$
5	80	$\left\|\begin{matrix}0&2\\0&0\end{matrix}\right\|, \left\|\begin{matrix}2&0\\0&0\end{matrix}\right\|$	$3{,}36 \pm 0{,}20$
	40	$\left\|\begin{matrix}2&2\\0&0\end{matrix}\right\|$	$5{,}15 \pm 0{,}36$
	40	$\left\|\begin{matrix}0&0\\0&2\end{matrix}\right\|, \left\|\begin{matrix}0&0\\2&0\end{matrix}\right\|$	$3{,}30 \pm 0{,}29$
	40	$\left\|\begin{matrix}0&0\\2&2\end{matrix}\right\|$	$2{,}95 \pm 0{,}27$
6	20	$\left\|\begin{matrix}1&1\\0&2\end{matrix}\right\|, \left\|\begin{matrix}1&1\\2&0\end{matrix}\right\|$	$3{,}60 \pm 0{,}42$

10. Diskussion der Vierfachkoinzidenzmessungen. Die Versuche 3 bis 5 lassen den gesuchten Effekt mit voller Deutlichkeit erkennen. Der Umstand, daß der Effekt für 1 und 2 cm Blei etwa gleich groß ist, deutet darauf hin, daß die Abhängigkeit von der Bleidicke etwa dieselbe ist wie diejenige, welche die C-Garben selbst besitzen, denn diese „Rossische Kurve" hat ihr Maximum zwischen 1 und 2 cm Blei.

Die Versuche mit zwischengelegtem Blei (× und + in Fig. 4) beseitigen noch einen Einwand, der auch auf den Versuch 1 zutreffen würde, und der jetzt diskutiert werden muß. Man kann sich vorstellen, daß Teilchengarben der gewöhnlichen Art aus dem Kohlefilter kommen und Vierfachkoinzidenzen erzeugen. Bringt man dann Blei über die Zählrohre, so würden durch Absorption dieser Teilchen die Koinzidenzen erniedrigt werden. Diese Erniedrigung wäre nicht additiv, sie würde für beide Bleistreifen zusammen weniger als das Doppelte dessen betragen, was einer allein hervorruft [man

[1]) Die Tabelle gibt nicht die genaue chronologische Folge der Messungen wieder; auch Messungen, die hier unter verschiedenen Versuchen aufgeführt sind, wurden häufig „verzahnt".

denke nur an den Grenzfall, daß ein Streifen ausreicht, um alle Teilchen einer Seite zu absorbieren[1])]. Dieser Vorgang könnte dann überlagert werden von einer Auslösung einzelner neuer C-Garben in dem Bleistreifen, deren Wirkung additiv ist wie bei Versuch 2. Auf diese Weise könnte sich das Bild des Versuchs 3 ergeben. Nun müßte es offenbar für die aus der Kohle kommenden Teilchen gleichgültig sein, ob die Bleistreifen über oder zwischen den Zählrohren liegen, während die im Blei selbst entstehenden Teilchen wirkungslos werden, wenn man das Blei zwischen die Zählrohre bringt[2]). Der Versuch 4 sollte danach ergeben, daß beim Zwischenlegen des Bleis die Koinzidenzen unter den „Nulleffekt" abnehmen. Da dies nicht eintritt, können aus der Kohle keine Teilchengarben kommen, welche die Messungen wesentlich beeinflussen. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit dem Befund von Anderson[3]), welcher mittels der Nebelkammer keine Teilchengarben aus Kohle nachweisen konnte. Damit entfällt der erwähnte Einwand.

Es soll nicht verschwiegen werden, daß der „Nulleffekt" (Anordnung $\begin{vmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix}$) auffällig hoch ist. Er kann nur zu einem geringen Teil auf zufällige Koinzidenzen zurückgeführt werden, auch nicht auf ungewollte Kopplungen zwischen den Zählrohren. Auch horizontale Teilchengarben der gewöhnlichen Art scheinen als Erklärung auszuscheiden, wie ein kurzer Absorptionsversuch mit *senkrechtem* Bleiabsorber zwischen den oberen beiden Zählrohren ergab. Die Erscheinung erweckt den Eindruck, als ob Teilchengarben von sehr großem Durchdringungsvermögen vorhanden wären, doch müßte diese Deutung erst genauer geprüft werden. Jedenfalls werden die hier gezogenen Schlüsse nicht dadurch beeinträchtigt.

11. Versuch 7: Zweifachkoinzidenzen mit vier Zählrohren. Der folgende Versuch wurde noch ausgeführt, um einen Anhalt zu gewinnen für die relative Häufigkeit der Bündel in der B-Strahlung. Die Zähldrähte der beiden oberen Zählrohre wurden miteinander verbunden, ebenso die der beiden unteren Zählrohre. Zwischen dem oberen und dem unteren Paar lag stets ein 1 mm starkes Bleiblech; dies erwies sich als notwendig, damit die radioaktive Umgebungsstrahlung keine Koinzidenzen erzeugte. Es wurden dann die Zweifachkoinzidenzen zwischen dem oberen und dem unteren Paar gezählt, während die beiden 2 cm dicken Bleistreifen von

[1]) Vgl. hierzu O. Zeiller, ZS. f. Phys. **96**, 121, 1935. — [2]) Vgl. den Versuch von B. Rossi, ebenda **68**, 64, 1931; H. Maaß, Phys. ZS. **35**, 858, 1934. — [3]) C. D. Anderson, R. A. Millikan, S. Neddermeyer u. W. Pickering, Phys. Rev. **45**, 352, 1934.

Versuch 5 abwechselnd über dem oberen Paar und zwischen den beiden Paaren lagen $\left(\begin{vmatrix}2&2\\0&0\end{vmatrix}\right.$ und $\left.\begin{vmatrix}0&0\\2&2\end{vmatrix}\right)$ Die Differenz gibt dann ein Maß für die gesamte Teilchenauslösung in der Bleischicht[1]). So ergab sich, daß im Blei in der Stunde 75 Teilchen entstehen, welche sowohl eines der beiden oberen als auch eines der beiden unteren Zählrohre durchqueren. Nach Versuch 5 sind hierunter rund 2 Teilchen, welche mit einem zweiten, in der jeweils anderen Hälfte der Bleischicht entstandenen Teilchen koinzidieren, d. s. rund 3%. Dies ist keineswegs so wenig, wie es auf den ersten Blick scheint. Es sind folgende Faktoren zu berücksichtigen, welche den Anteil der Vierfachkoinzidenzen herabdrücken:

a) Die Anordnung der Zählrohre bewirkt eine starke Ausblendung der Teilchenrichtungen, zumal bei schrägem Strahlengang werden die Vierfachkoinzidenzen gegenüber den Zweifachkoinzidenzen benachteiligt sein. In der Tat ist der absolute Effekt der „Nichtadditivität" bei den Messungen mit zwei Zählrohren, wo die Richtungen viel weniger stark ausgeblendet sind (Versuch 1), mehr als zehnmal größer als mit Vierfachkoinzidenzen.

b) Es wurden nur diejenigen Teilchenpaare erfaßt, deren Komponenten in je einem der beiden Bleistrahler entstehen, nicht aber diejenigen Paare, deren Komponenten zwar an verschiedenen Stellen, aber doch in einem und demselben der beiden Bleistrahler entstehen.

c) Um von den Teilchenkoinzidenzen auf die teilchenauslösende Strahlung zu schließen, muß man noch das Umsetzungsverhältnis zwischen beiden Strahlungen berücksichtigen. Dieses ist sicher auch bei optimaler Dicke des Strahlers noch wesentlich kleiner als 1. Es wird also bei weitem nicht jedes Paar von B-Strahlen auch ein Paar von Teilchen erzeugen, wenn es auf die Bleischicht auftrifft.

Berücksichtigt man diese Punkte, so muß man den Bruchteil der B-Strahlen, welche gebündelt auftreten, als recht beträchtlich annehmen, um die beobachtete Häufigkeit der Vierfachkoinzidenzen zu verstehen.

Zusammenfassung und allgemeine Bemerkungen.

Die beschriebenen Versuche werden am einfachsten dahin gedeutet, daß unter einem Kohlefilter eine teilchenauslösende Strahlung auftritt, welche zu einem beträchtlichen Teil aus Bündeln gleichzeitiger Strahlen besteht. Diese Bündel haben ihren Ursprung in der Kohle selbst.

Die teilchenauslösende Wirkung dieser Bündel in Abhängigkeit von der Bleidicke scheint mindestens in großen Zügen dem Anfangsteil der „Rossi-

[1]) B. Rossi, ZS. f. Phys. **68**, 64, 1931; H. Maaß, Phys. ZS. **35**, 858, 1934.

schen Kurve" zu folgen. Die von den Bündeln ausgelösten Teilchen haben ein Durchdringungsvermögen in derselben Größenordnung wie die gewöhnlichen Teilchengarben. Beides deutet darauf hin, daß die Bündel der gewöhnlichen „garbenauslösenden Strahlung" angehören. Hieraus geht weiter hervor, daß mindestens ein Teil der garbenauslösenden Strahlung durch die primäre Ultrastrahlung (A-Strahlung) erzeugt wird, also eine wirkliche B-Strahlung im Sinne der Geigerschen Nomenklatur ist.

Was die Entstehung der B-Strahlenbündel betrifft, so ist die einfachste Annahme, daß die einzelnen B-Strahlen eines Bündels nicht in einem Prozeß, sondern nacheinander beim Durchgang eines A-Strahles durch Materie erzeugt werden, etwa durch sukzessives Abbremsen desselben. Die Bündel wären danach nicht „Garben" in dem Sinne, daß sie streng von einem Punkt ausgehen.

Durch Nebelaufnahmen ist verschiedentlich gezeigt worden, daß mehrere C-Teilchengarben gleichzeitig auftreten können. Es konnte bisher nicht experimentell entschieden werden, ob diese Garben parallel durch mehrere gleichzeitige B-Strahlen oder hintereinander durch einen und denselben B-Strahl erzeugt werden. Unsere Versuche sprechen sehr für die erste Annahme, welcher auch Blackett zuneigt[1]).

Heidelberg. Institut für Physik am Kaiser Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Januar 1936.

[1]) P. M. S. Blackett, ZS. f. techn. Phys. **16**. 379, 1935.

Zur Theorie der Lichtbeugung an fortschreitenden Ultraschallwellen.

Von **E. Hiedemann** und **E. Schreuer** in Köln.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Januar 1936.)

Die Theorie von Raman[1]) und Nagendra Nath der Lichtbeugung an fortschreitenden Ultraschallwellen liefert unter zwei Vereinfachungen die Gitterformel und die relative Intensitätsverteilung über die einzelnen Beugungsordnungen. Die erste Vereinfachung beschränkt die Gültigkeit der Theorie auf den Fall eines in der Lichtrichtung dünnen Schallfeldes. Durch die zweite Vereinfachung wird die Frequenzänderung in den Beugungsspektren nicht erhalten. Durch Berücksichtigung der Bewegung des Schallwellengitters gelingt es, die Frequenzänderung in Übereinstimmung mit der Beobachtung in das Beugungsintegral einzuführen. Bei der Auswertung des Integrals zeigt sich, daß die Berücksichtigung der Frequenzänderung die Gitterformel und die berechnete Intensitätsverteilung für den Fall des dünnen Schallfeldes praktisch nicht ändert.

Bisher erlaubten die Theorien der Lichtbeugung am Ultraschallwellengitter[2]) keine genauen quantitativen Aussagen über die Intensitätsverteilung im Beugungsspektrum als Funktion von Schallamplitude, Lichtweg im Schallfeld, sowie von Licht- und Schallwellenlänge. Insbesondere konnte die merkwürdige Periodizität der Lichtverteilung über die Beugungsspektren, die von Bär[3]) eindeutig festgestellt worden ist, nicht quantitativ erklärt werden, wenn auch Bär gezeigt hat, daß sie durch Berücksichtigung der Mehrfachstreuung im Sinne von Brillouin (l. c.) verständlich wird. Eine Ausarbeitung optischer Methoden zur Messung der Ultraschallabsorption erfordert aber eine genaue Kenntnis der Intensitätsverteilung[4]). Es ist daher von großer Bedeutung, daß es neuerdings Raman und Nagendra Nath (l. c.) gelungen ist, eine Theorie der Lichtbeugung am Schallwellengitter zu geben, welche die Intensitätsverteilung über die Beugungsspektren verschiedener Ordnung als Funktion der oben genannten Parameter quantitativ zu ermitteln gestattet. Die Ergebnisse dieser Theorie sind dabei in sehr guter Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen.

Der Gedankengang der Raman-Nathschen Theorie sei kurz skizziert. Wenn ein paralleles Lichtbündel durch ein von Ultraschallwellen durch-

---

[1]) C. V. Raman u. N. S. Nagendra Nath, Proc. Ind. Acad. Sci. (A) **2**, 406, 1935. — [2]) L. Brillouin, C. R. **158**, 789, 1914; Ann. de phys. **17**, 88, 1921; „La diffraction de la lumière par des ultrasons", Paris, Hermann & Co., 1933; Actualités scient. et industr.; Brillouin-Festschrift, Paris 1935; P. Debye, Leipz. Ber. **84**, 125, 1932; Phys. ZS. **33**, 849, 1932; P. Debye u. F. W. Sears, Proc. Nat. Acad. Amer. **18**, 410, 1932; R. Lucas u. P. Biquard, Journ. de phys. et le Rad. **3**, 464, 1932. — [3]) R. Bär, Helv. Phys. Acta **6**, 570, 1933. — [4]) Siehe E. Hiedemann, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **14**, 223, 1935.

setztes Medium hindurchgeht, also durch ein Medium von periodisch veränderlichem Brechungsindex, so wird die Wellenfront des austretenden Lichtbündels zu einer sinusförmig gewellten Fläche deformiert. Will man das Beugungsintegral für eine vorgegebene Richtung gewinnen, so muß man neben den Phasenunterschieden aus der Verschiedenheit der Lichtwege noch diejenigen berücksichtigen, mit denen nebeneinanderliegende Lichtstrahlen aus dem Medium austreten. Mit Hilfe von zwei vereinfachenden Annahmen, auf die unten noch näher eingegangen wird, kann man das Beugungsintegral leicht aufstellen; wobei sich zeigt, daß die Intensität für gewisse Richtungen maximal wird. Die Bedingungsgleichung für die Richtungen maximaler Intensität ist identisch mit der bekannten Gitterformel:

$$\sin \alpha_n = n \cdot \frac{\lambda}{\lambda^*},$$

wo $n = \pm 0, 1, 2, 3 \ldots$, wobei n die Beugungsordnung angibt, λ die Lichtwellenlänge und λ^* die Schallwellenlänge. Die weitere Auswertung des Beugungsintegrals liefert die relative Intensität der einzelnen Ordnungen als Funktion von durchstrahlter Schichtdicke, der Schallintensität und der Lichtwellenlänge.

Die vereinfachenden Annahmen, welche bei dieser Theorie gemacht werden, sind folgende: 1. Es wird die Bewegung des Schallwellengitters nicht berücksichtigt. Das hat zur Folge, daß die von Debye, Sack und Coulon[1]) nachgewiesene Frequenzänderung des Lichtes nicht erhalten wird. 2. Es wird zur Berechnung der Phasenunterschiede, mit welchen nebeneinanderliegende Lichtstrahlen aus dem Schallfeld austreten, nicht der wirklich durchlaufene Lichtweg eingesetzt, sondern die Projektion dieses Weges auf die Verlängerung der Richtung der einfallenden Lichtstrahlen. Diese Vereinfachung beschränkt die Gültigkeit der Theorie auf ein in der Lichtrichtung sehr dünnes Schallfeld; dann ist es nämlich erlaubt, den wirklichen — etwas gekrümmten — Lichtweg durch den variierten — geraden — Lichtweg zu ersetzen, als Variation im Minimum.

Es soll hier kurz ausgeführt werden, wie sich durch Berücksichtigung der fortschreitenden Bewegung der Schallwellen die Frequenzänderung im Sinne von Debye gewinnen läßt. Es wird sich dabei zeigen, daß die Berücksichtigung der Frequenzänderung die von Raman und Nagendra Nath berechnete Intensitätsverteilung nur in einer vernachlässigbaren Weise beeinflußt. Dies war schon aus der guten Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu erhoffen.

[1]) P. Debye, H. Sack u. F. Coulon, C. R. **198**, 922, 1934.

Es sei vorher kurz auf die Möglichkeit hingewiesen, auch auf die zweite vereinfachende Annahme des in der Lichtrichtung dünnen Schallfeldes zu verzichten. Dazu müßte man in den Ausdruck für das Beugungsintegral statt des variierten geraden Lichtweges den wirklichen gekrümmten Lichtweg einsetzen, der ja mit großer Annäherung von Lucas und Biquard (l. c.) berechnet worden ist[1]).

Die Ergänzung der Raman-Nathschen Theorie durch Berücksichtigung der Bewegung des Schallwellengitters übersieht man am einfachsten, wenn man zunächst den Ansatz für das Beugungsintegral entsprechend dieser Theorie macht und ihn dann ergänzt.

Bei Vernachlässigung der zeitlichen Änderung kann man die Brechungsindexverteilung längs eines Schallstrahles in der Form schreiben:

$$\mu(x) = \mu_0 - \mu \cdot \sin \frac{2\pi x}{\lambda^*}, \tag{1}$$

wobei μ_0 den Brechungsindex der ungestörten Flüssigkeit und μ die Amplitude der Brechungsindexschwankung bedeuten.

Fällt ein Lichtbündel vom Durchmesser p — siehe Fig. 1 — mit ebener Wellenfront auf die Begrenzungsebene AA ein, so ist die bei BB austretende Wellenfront wegen der periodischen Indexverteilung periodisch deformiert, gewellt. Anders ausgedrückt: Das Bündel hat in seinen einzelnen Teilen eine Phasenverschiebung erlitten, die dem Brechungsindex auf dem Lichtweg entspricht. Macht man nun mit Raman und Nath die weitere vereinfachende Annahme, das Licht habe ohne jegliche Ablenkung den Schallstrahl durchsetzt, so läßt sich die Lichtwelle in der Austrittsebene BB ohne weiteres als Funktion von x angeben. Ist die einfallende Lichtwelle nämlich gegeben durch:

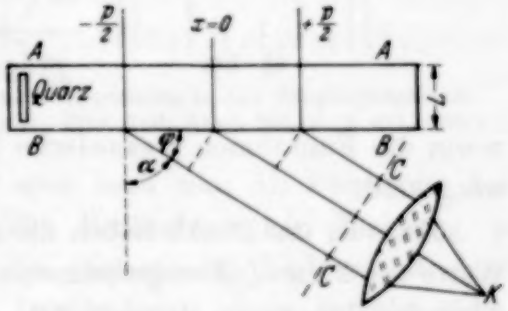


Fig. 1.

$$A \cdot e^{2\pi i \nu t}, \tag{2}$$

so kann man den Zustand in der Ebene BB beschreiben durch:

$$A \cdot e^{2\pi i \nu \left(t - L \cdot \frac{\mu(x)}{c}\right)}, \tag{3}$$

[1]) Auf die Möglichkeiten der Verallgemeinerung der Theorie von Raman und Nath hat der erstgenannte Verf. bereits am 16. Dezember 1935 gelegentlich eines Vortrages im Physikalischen Kolloquium der Universität Göttingen hingewiesen.

worin $L \cdot \mu\,(x)$ die optische Weglänge für jeden Lichtstrahl darstellt, d. h. zurückgelegten Weg L mal zugehörigem Brechungsindex. In einer Ebene CC ist die Lichtwelle darstellbar durch:

$$A \cdot e^{2\pi i \nu \cdot \left[t - \frac{L \cdot u(x)}{c} - \frac{\text{konst} - x\cos\varphi}{c}\right]}. \tag{4}$$

Die Lichterregung in allen Konvergenzpunkten K endlich erhält man durch Summierung aller von BB unter dem Winkel φ ausgehenden Erregungen zu:

$$\text{const} \int_{-p/2}^{+p/2} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \cdot \left(x\cos\varphi + \mu \cdot \sin\frac{2\pi x}{\lambda^*}\right)} \mathrm{d}\,x. \tag{5}$$

Aus diesem Beugungsintegral gewannen Raman und Nath die Richtungen maximaler Lichtintensität und damit die Gitterformel:

$$\sin\alpha_n = \pm n \cdot \frac{\lambda}{\lambda^*}. \tag{6}$$

Ferner ließ sich die Intensitätsverteilung über die einzelnen Beugungsordnungen gewinnen, und zwar ergab sich für das Intensitätsverhältnis der m-ten zur n-ten Ordnung der Ausdruck:

$$\frac{I_m^2\left(2\pi\mu \cdot \frac{L}{\lambda}\right)}{I_n^2\left(2\pi\mu\,\frac{L}{\lambda}\right)}, \tag{7}$$

worin die Funktionen Besselsche Funktionen der m-ten und n-ten Ordnung sind.

Raman und Nath haben die relativen Intensitäten für verschiedene Werte von $2\pi\mu \cdot L/\lambda$ ausgerechnet, und zwar für Werte von 0 bis 8,0 und im folgenden Diagramm dargestellt[1]).

Es gelingt nun, bei Berücksichtigung der Bewegung des Schallwellengitters zu dem formal gleichen Beugungsintegral zu gelangen; d. h. aber: es wird die Auswertung des Integrals in derselben Weise möglich. Man kann zu diesem Zweck in folgender Weise vorgehen: Die Lichtwelle in AA ist wieder gegeben durch (2). Es war schon die Vernachlässigung gemacht worden, statt des gekrümmten Lichtweges die Projektion auf die Fortsetzung der Eintrittsrichtung der Lichtwelle anzunehmen. Nimmt man jetzt an, daß auch die Änderung der Brechungsindexverteilung während der Zeit des Lichtdurchganges durch das dünne Schallfeld zu vernachlässigen ist, so

[1]) Es wird hier ausführlicher auf die Theorie von Raman und Nagendra Nath eingegangen, als unbedingt erforderlich, da wir die Gelegenheit benutzen wollen, diese wichtige Theorie deutschen Lesern leichter zugänglich zu machen.

ist diese Vernachlässigung ebenfalls zulässig, da sie ja auch nur eine Variation des gekrümmten Lichtweges im Minimum (Fermatsches Prinzip) bedeutet. Für ein ruhendes Bezugssystem wird ja die Krümmung des von Lucas und Biquard berechneten Lichtweges nur etwas deformiert. Bei der Einschränkung auf ein dünnes Schallfeld wird aber die ganze Krümmung nicht berücksichtigt. Man darf daher für BB die Lichtwelle wieder ausdrücken

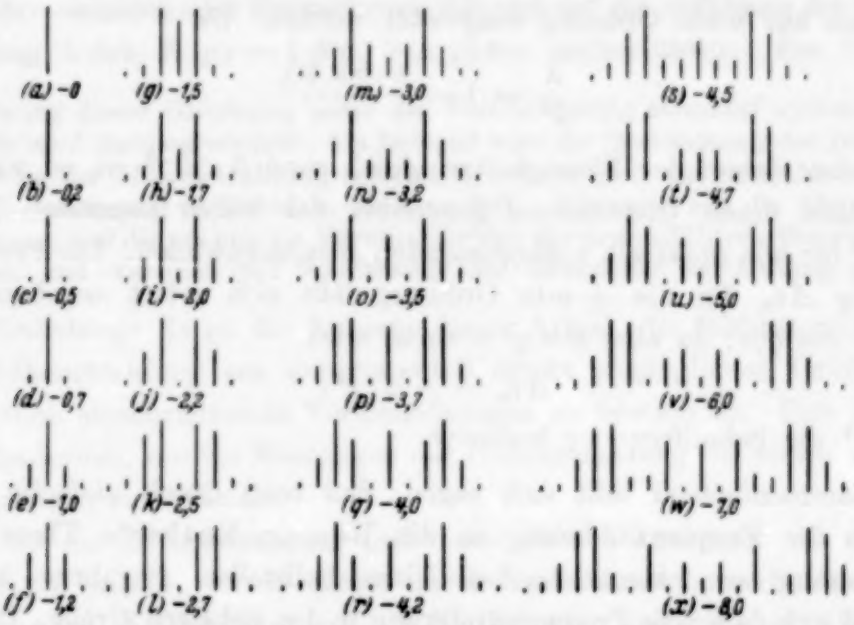


Fig. 2. Relative Intensitäten der verschiedenen Komponenten in den Beugungsspektren. (Nach C. V. Raman und N. S. Nagendra Nath, Proc. Ind. Acad. Sci. A. 2, 411, 1935.)

durch (3). Bei dem nächsten Schritt aber muß man die Bewegung des Schallwellengitters berücksichtigen. Für Beobachtung in Richtung φ bewegt sich die gewellte Wellenfront des austretenden Lichtes mit einer Relativgeschwindigkeit von $v \cdot \cos \varphi$. Das bedeutet einen Dopplereffekt. Bei der geringen Größe der Schallgeschwindigkeit genügt die klassische Formulierung. Danach wird in Richtung φ nicht die Frequenz ν beobachtet, sondern die Frequenz:

$$\nu' = \nu \cdot \frac{c}{c - v \cdot \cos \varphi}. \tag{8}$$

Die Lichtwelle in CC ist also gegeben durch:

$$A \cdot e^{2\pi i \nu' \left[t - \frac{L \cdot u(x)}{c} - \frac{\text{konst} - x \cos \varphi}{c} \right]}. \tag{9}$$

Die Zeit $\dfrac{\text{konst} - x \cdot \cos \varphi}{c}$, welche das Licht braucht, um die Strecke BC zurückzulegen, ist unabhängig von seiner Frequenz, also gewinnen wir das formal gleiche Beugungsintegral wie in (5), nur ist ν durch ν' zu ersetzen.

Für die Integration über $\mathrm{d}x$ ist es unwesentlich, daß ν' eine Funktion von φ ist. Die Bedingung für maximale Lichtintensität wird jetzt:

$$\sin \alpha_n = \pm n \cdot \frac{\lambda'}{\lambda^*}, \tag{10}$$

worin $\lambda' = c/\nu'$ ist.

Ferner muß λ' statt λ in die Gleichung (7) für das Intensitätsverhältnis der m-ten zur n-ten Ordnung eingesetzt werden. Da

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = 1 - \frac{v \cdot \cos \varphi}{c}$$

und v/c im Gebiet der Flüssigkeiten gleich rund $3 \cdot 10^{-6}$ ist, so wird der Unterschied dieser Gitterformel gegenüber der bisher benutzten kleiner als 10^{-6} für alle praktisch vorkommenden Beugungswinkel. Die Frequenzänderung $\Delta \nu_n$ für die $\pm n$-te Ordnung läßt sich sofort angeben: $\Delta \nu_n = \nu' \cdot v \cdot \cos \varphi / c$; da aber $\cos \varphi = \sin \alpha$, wird

$$\Delta \nu_n = \pm n \cdot \nu^*, \tag{11}$$

wobei ν^* die Schallfrequenz bedeutet.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß man durch einfache Überlegungen die Frequenzänderung in die Raman-Nathsche Theorie der Lichtbeugung an fortschreitenden Ultraschallwellen einführen kann[1]). Es ergibt sich dabei die Frequenzänderung in der richtigen Größe. Berücksichtigt man in der üblichen Gitterformel die Frequenzänderung nicht, so wird die Korrektion für die Messung der Schallwellenlänge aus den Beugungsspektren kleiner als $1 \cdot 10^{-6}$, also viel kleiner als die unvermeidlichen Meßfehler und kann daher vernachlässigt werden.

Die Intensitätsverteilung über die Beugungsordnungen stimmt ebenfalls praktisch überein mit der aus der Theorie von Raman und Nath zu errechnenden. Für Zwecke von optischen Schallabsorptionsmessungen ist dagegen eine Erweiterung der Theorie auf den Fall eines endlich dicken Schallfeldes sehr erwünscht, welche wahrscheinlich auch für die noch zu entwickelnde Theorie der Lichtbeugung an stehenden Ultraschallwellen von von besonderem Interesse ist.

Köln, Abteil. f. Elektrolyt-Forsch. a. d. Universität, Januar 1936.

[1]) Man kann in der gezeigten einfachen Weise die Frequenzänderung natürlich auch allgemein für bewegte Gitter nachweisen; insbesondere kann man sie auch in die Lucas-Biquardsche Theorie durch Berücksichtigung der Wanderung der Konvergenzpunkte einführen.

Eine neue Zählrohr- und Koinzidenztheorie*).

Von **Ludwig Jánossy** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Januar 1936.)

Die exakte Bestimmung der Richtungsverteilung $R(\mathfrak{s})$ der Höhenstrahlung aus Zählrohrmessungen oder Koinzidenzen läßt sich auf die Auflösung der Integralgleichung 1. Art $K(p) = \int_{\mathfrak{s}} R(\mathfrak{s})\, S(\mathfrak{s}, p)\, \mathrm{d}\omega$ zurückführen. Ein Verfahren zur Lösung dieser Gleichung unter der Voraussetzung azimutal symmetrischen Einfalls wird dazu entwickelt. Als Beispiel wird die Bestimmung der Richtungsverteilung der Höhenstrahlung behandelt, wie sie sich aus einer Meßreihe mit einer G-Anordnung in Potsdam ableiten läßt. Hinweise auf die physikalische Bedeutung und die praktische Verwendbarkeit der neuen Zählrohrtheorie wurden gegeben und Tabellen zur Abkürzung der Rechnung im Anhang gebracht.

Einleitung. Es ist die Aufgabe dieser Arbeit, die Richtungsverteilung der Höhenstrahlung aus experimentell direkt zugänglichen Größen ohne wesentlich einschränkende Voraussetzungen zu bestimmen. Ihre Kenntnis ist erforderlich, um bei Messungen der Höhenstrahlung definierte Versuchsbedingungen zu erhalten.

Daß die Höhenstrahlung nicht aus allen Richtungen mit derselben Intensität einfällt, wurde zuerst durch Ionisationskammerbeobachtungen von Gockel, Kolhörster und von Kolhörster und v. Salis in Gletscher- und Felsspalten festgestellt[1]). (Letztere geben für 3500 m über dem Meeresniveau an, daß die Strahlung im wesentlichen aus einem Bereich bis zu 50^0 Neigung gegen die Vertikale einfällt.) Später wurde die Richtungsverteilung der Höhenstrahlen ebenfalls mit Ionisationskammern von mehreren Autoren gemessen, die durch Panzer bestimmte Richtungen auszublenden versuchten[2]). Bei diesem Verfahren kann man jedoch kaum definierte Versuchsbedingungen herstellen, da erstens die Strahlung im Panzer schwer übersichtliche Sekundäreffekte erzeugt[3]), und zweitens die Herstellung von so dicken Panzern, die bei der ungeheuren Durchdringungsfähigkeit in ausreichendem Maße die Strahlung absorbieren, praktisch unmöglich ist. Ausblendungsmessungen ergeben also nur die Richtungsverteilung jenes Teiles der Höhenstrahlung, der durch den Panzer absorbiert

*) Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde der philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelm-Universität in Berlin.

[1]) A. Gockel, Phys. ZS. **16**, 352, 1915; W. Kolhörster, Berl. Ber. 1923, S. 366; W. Kolhörster u. G. v. Salis, ebenda 1927, S. 92. — [2]) L. Myssowsky u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **36**, 615, 1926; E. Steinke, ebenda **42**, 570, 1927; **48**, 647, 1928; W. Messerschmidt, ebenda **87**, 800, 1934. — [3]) B. Rossi, Nature **132**, 173, 1933; ZS. f. Phys. **82**, 151, 1933.

wird (Differenzstrahlung), verfälscht durch kaum übersehbare Sekundäreffekte. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei der Bestimmung der Richtungsverteilung mit dem Zählrohr, insbesondere durch Koinzidenzen[1]). Stellt man zwei Zählrohre in einer Entfernung, die groß gegen sämtliche Zählrohrdimensionen ist, auf, so erzeugen in diesem Zählrohrpaar nur Strahlen Koinzidenzen, die nahezu die Verbindungsrichtung der Zählrohrzentren haben. Man kann auf diese Weise theoretisch beliebig enge Bündel untersuchen und die Einfallsintensität aus den einzelnen Richtungen Punkt für Punkt bestimmen. Messungen in dieser von Kolhörster vorgeschlagenen Weise wurden zahlreich ausgeführt[2]). Aber trotz der scheinbaren Einfachheit stößt diese Methode auf große Schwierigkeiten[3]). Die Zahl der von der Höhenstrahlung erzeugten Koinzidenzen nimmt mit wachsendem Zählrohrabstand rasch ab und wird mehr und mehr von den durch das endliche Auflösungsvermögen der Registrieranordnung bedingten Zufallskoinzidenzen überdeckt. So würden z. B. Zählrohre mit den wirksamen Drahtlängen $l_1 = l_2 = 45$ cm und Radien $r_1 = r_2 = 2{,}4$ cm, in einem Abstand von $d = 1$ m (es muß ja $d \gg l$ sein, um eine scharfe Ausblendung zu gewährleisten), übereinander aufgestellt in Seehöhe rund 100 Koinzidenzen pro Stunde ergeben, während bei einem Auflösungsvermögen von $t = 0{,}001$ sec die Zahl der zufälligen Koinzidenzen $K = 240$ pro Stunde beträgt. Das Verhältnis der zufälligen zu den systematischen Koinzidenzen ist also $K_z : K = 2{,}4 : 1$. Man sieht, daß der Beobachtbarkeit von kleinen Intensitäten durch die statistische Schwankung der Zufallskoinzidenzen eine untere Grenze gesetzt ist. Auch durch Häufung der Beobachtungen die statistische Schwankung beliebig herabzudrücken, ist auch nicht möglich, da diese von systematischen Strahlungsschwankungen überdeckt wird.

Man entgeht diesen Schwierigkeiten, wenn der Abstand der Rohre verkleinert und dadurch die Anzahl der systematischen Koinzidenzen im Verhältnis zu den zufälligen vermehrt wird. So erhält man bei dem oben betrachteten Zählrohrpaar, im „G-Abstand", d. h. im Abstand von $d = 6{,}28$ cm, bereits rund 3000 systematische Koinzidenzen und gleichbleibend 240 Zufallskoinzidenzen pro Stunde. Es ist also $K_z : K = 0{,}08 : 1$.

---

[1]) W. Kolhörster u. L. Tuwim, Richtungsverteilung der Höhenstrahlen. Ergebnisse der kosmischen Physik. Leipzig 1934. — [2]) W. Kolhörster, Naturwissensch. **16**, 1044, 1928; G. Medicus, ZS. f. Phys. **74**, 350, 1932; Thomas H. Johnson u. L. C. Street, Phys. Rev. (2) **41**, 690, 1932; G. Bernardini, Nature **129**, 578, 1932; Le Leprins-Ringuet u. P. Auger, Journ. d. phys. et le Radium **5**, 193, 1934. — [3]) W. Kolhörster u. L. Jánossy, ZS. f. Phys. **93**, 111, 1935.

Durch die Verringerung des Zählrohrabstandes geht dann allerdings die Schärfe der Ausblendung einer Richtung durch die Koinzidenzanordnung immer mehr verloren, so daß z. B. bei dem experimentell besonders günstigen „G-Abstand" bereits überhaupt kein einfacher Zusammenhang mehr besteht zwischen den beobachteten Koinzidenzen in den einzelnen Stellungen (Zählrohreffekt) und den Strahlungsintensitäten in bestimmten Richtungen. So bleibt nur die Möglichkeit, *aus der durch den Zählrohreffekt gewonnenen, verwaschenen Abbildung die exakte Richtungsverteilung zu berechnen.*

Ein ähnliches Problem behandelt Tuwim in seiner Zählrohr- und Koinzidenztheorie[1]); jedoch geht er von der Voraussetzung aus, die Richtungsverteilung der Höhenstrahlen entstehe aus der ursprünglichen Isotropie durch (exponentielle) Absorption ohne merkliche Streuung bei dem Durchgang der Strahlen durch die Atmosphäre. Tuwim setzt daher die Richtungsverteilung in der Form $R = N_0 e^{-\mu H \sec \vartheta}$ an und versucht, aus dem Ansatz die Zählrohreffekte zu bestimmen. Trotz dieser einschränkenden Voraussetzung kommt Tuwim in seiner Koinzidenztheorie zu keinem für das Experiment verwendbaren Ergebnis. Dies war der Anlaß zur Ausarbeitung der vorliegenden neuen Koinzidenztheorie, *in der keinerlei Voraussetzung über die Form oder das Zustandekommen der Richtungsverteilung gemacht wird.*

Die Frage nach dem Mechanismus und dem Zustandekommen der Richtungsverteilung geht prinzipiell über den Rahmen unserer Problemstellung hinaus; es bleibt für unsere Zwecke vollkommen gleichgültig, welche Richtung ein Teilchen ursprünglich besaß, ob es zur primären Strahlung gehört oder erst später bei einem Sekundäreffekt seine Energie erhielt.

1. Problemstellung und mathematischer Ansatz.

Die Zahl der Höhenstrahlen, die ein einzelnes Zählrohr treffen, oder in einer Koinzidenzanordnung mehrere Rohre gleichzeitig durchsetzen, läßt sich allgemein ansetzen als

$$K(p) = \int_{\mathfrak{s}} R(\mathfrak{s})\, S(\mathfrak{s}, p)\, \mathrm{d}\omega. \tag{1}$$

Dabei bedeutet $R(\mathfrak{s})$ die Richtungsverteilung der für die Anordnung wirksamen Strahlen, d. h. $R(\mathfrak{s})\,\mathrm{d}\omega$ ist die Zahl der Strahlen in einem Parallel-

[1]) a) Zählrohrtheorie: L. Tuwim, Berl. Ber. 1931, S. 91, 360; Journ. de phys. et le Radium **3**, 614, 1932; b) Koinzidenztheorie: L. Tuwim, Berl. Ber. 1931, S. 830.

strahlenbündel $(\mathfrak{s}, \mathrm{d}\,\omega)$ mit der Richtung $\mathfrak{s}$ und dem Öffnungswinkel $\mathrm{d}\,\omega$, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit senkrecht durchsetzen; $S(\mathfrak{s}, p)$ sei die „Empfindlichkeit" der Anordnung, d. i. die allen Zählrohren gemeinsame Projektion auf eine Ebene senkrecht zu $\mathfrak{s}$. Die Variable p bedeutet die Gesamtheit der Parameter, die die Orientierung der Zählrohranordnung in bezug auf den Beobachtungsort festlegen. Die Integration ist über alle Strahlenrichtungen $\mathfrak{s}$, also im allgemeinen über die obere Halbkugel zu erstrecken.

Die Funktion $K(p)$ kann man durch Beobachtung der Abhängigkeit der Stoßzahlen von der Stellung der Zählrohranordnung experimentell bestimmen (Einzelstöße oder Koinzidenzen). $S(\mathfrak{s}, p)$ hängt nur von den geometrischen Verhältnissen ab und kann als bekannt vorausgesetzt werden. Gleichung (1) liefert somit eine Integralgleichung erster Art, in der die Richtungsverteilung $R(\mathfrak{s})$ die Unbekannte ist. Die Bestimmung der Richtungsverteilung aus dem Zählrohreffekt läuft daher auf die Auflösung der Integralgleichung (1) bei vorgegebenem $K(p)$ hinaus. Wir wollen dieses Problem für die praktisch wichtigen Fälle in den nächsten Abschnitten behandeln.

Dabei wird stets vorausgesetzt, daß die Richtungsverteilung der Höhenstrahlung azimutal symmetrisch ist, so daß sie als eine Funktion des Neigungswinkels ϑ von $\mathfrak{s}$ gegen die Vertikale allein als

$$R(\mathfrak{s}) = R(\vartheta) \tag{2}$$

geschrieben wird. Es sei bemerkt, daß unsere Ableitung auch für merklich vom Azimut abhängige Strahlungsverteilungen $R(\vartheta, \varphi)$ verwendbar bleibt, falls man die Mittelwerte

$$R^*(\vartheta) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} R(\vartheta, \varphi)\,\mathrm{d}\,\varphi \quad \text{und} \quad K^*(p) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} K(p, \varphi)\,\mathrm{d}\,\varphi$$

einführt. Zwischen diesen Größen besteht nämlich trotz Asymmetrie Gleichung (1):

$$K^*(p) = \int_{\mathfrak{s}} R^*(\vartheta)\, S(\mathfrak{s}, p)\,\mathrm{d}\,\omega.$$

Für die folgende Rechnung ist es vorteilhaft, $R(\vartheta)$ durch ein Polynom in $\cos^2\vartheta$ zu approximieren. Wir setzen dazu

$$R(\vartheta) \sim a_0 + a_1\cos^2\vartheta + \cdots + a_n\cos^{2n}\vartheta = R_n(\vartheta). \tag{3}$$

Da man $R(\vartheta)$ als stetig voraussetzen darf, läßt sich die Approximation mit beliebiger Genauigkeit ausführen, genauer ausgedrückt: man kann bei

hinreichend großem n und passender Wahl der Koeffizienten a_ν den Wert des Integrals

$$\int_0^{\pi/2} [R(\vartheta) - R_n(\vartheta)]^2 \sin\vartheta \, \mathrm{d}\vartheta$$

beliebig klein werden lassen. Wir wollen im folgenden voraussetzen, daß die Approximation (3) in jedem einzelnen Falle mit genügender Genauigkeit ausgeführt sei, und setzen daher schiechthin

$$R(\vartheta) = R_n(\vartheta). \tag{4}$$

Führt man unter dieser Voraussetzung (3) in (1) ein, so ergibt sich bei Vertauschung von Summen- und Integralzeichen

$$K(p) = \sum_{\nu=0}^{n} a_\nu \int_{\mathfrak{S}} \cos^{2\nu}\vartheta \, S(\mathfrak{s}, p) \, \mathrm{d}\omega. \tag{5}$$

Die Integrale auf der rechten Seite sind Funktionen von p allein, also unabhängig von der Art der Richtungsverteilung. Sie sind daher durch die speziellen geometrischen Verhältnisse der Versuchsanordnung eindeutig bestimmt. Wir bezeichnen diese für das Folgende wichtigen Funktionen als „charakteristische Funktionen" und definieren sie in unserer Schreibweise der Einfachheit halber als die dimensionslosen Größen

$$k_\nu(p) = \frac{1}{2\,r\,l} \int_{\mathfrak{S}} \cos^{2\nu}\vartheta \, S(\mathfrak{s}, p) \, \mathrm{d}\omega, \tag{6}$$

r und l seien dabei Radius und Länge des kürzesten in der Anordnung verwendeten Zählrohres. Nach (5) erhalten wir für den Zählrohreffekt

$$K(p) = 2\,r\,l\,(a_0 k_0(p) + a_1 k_1(p) + \cdots), \tag{7}$$

wenn die Richtungsverteilung durch

$$R(\vartheta) = a_0 + a_1 \cos^2\vartheta + \cdots \tag{8}$$

ausgedrückt ist. Der Vergleich von (7) und (8) ergibt den Zusammenhang zwischen Zählrohreffekt und Richtungsverteilung. Die Bestimmung der Richtungsverteilung zerfällt daher in folgende Schritte:

1. Experimentelle Bestimmung des Zählrohreffektes $K(p)$.

2. Berechnung der charakteristischen Funktionen $k_\nu(p)$ für die benutzte Anordnung. (Vgl. Abschnitt II für ein Zählrohr, III und IV für Koinzidenzen.)

3. Approximation der durch die Zählrohreffekte gewonnenen Funktion $K(p)$ durch eine geeignete Linearkombination der $k_\nu(p)$. (Vgl. Abschnitt V.)

4. Einsetzen der Koeffizienten a_ν dieser Linearkombination in (8), wobei sich die n-te Näherung der Richtungsverteilung ergibt. (Über Eindeutigkeit des Verfahrens vgl. Abschnitt VI.)

II. Bestimmung der $k_\nu(p)$ für ein Zählrohr.

Die Lage eines einzelnen Zählrohres (s. Fig. 1) ist durch die Neigung α der Zählrohrachse $\mathfrak{a}$ gegen die Vertikale $\mathfrak{v}$ bestimmt, da wir unter Voraussetzung der azimutalen Strahlungssymmetrie von Drehungen um die Vertikale absehen können. Die Orientierung des Zählrohres ist daher von einem einzigen Parameter abhängig; wir wählen für diesen zweckmäßig die Größe

$$x = \sin^2 \alpha. \tag{9}$$

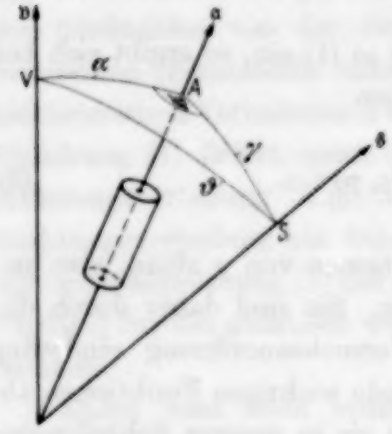


Fig. 1. Die Vektoren $\mathfrak{a}\,\mathfrak{s}\,\mathfrak{v}$. $\sphericalangle\, ASV = \psi$.

Für ein Zählrohr erhält die Empfindlichkeit $S(\mathfrak{s}, p) = S(\mathfrak{s}, x = \sin^2\alpha)$ die Bedeutung der Normalprojektion des Zählrohres auf eine Ebene senkrecht zu $\mathfrak{s}$. Nach einer einfachen Überlegung ergibt sie sich als

$$S(\mathfrak{s}, p) = 2rl\,|\sin\gamma| + r^2\pi\,|\cos\gamma|, \tag{10}$$

wenn l und r Länge und Radius des Zählrohres und $\gamma = \sphericalangle(\mathfrak{a}, \mathfrak{s})$ den Winkel zwischen Strahlenrichtung $\mathfrak{s}$ und Zählrohrachse $\mathfrak{a}$ bedeutet. Führen wir (10) in (6) ein, so ergibt sich

$$k_\nu(x) = \int_{\mathfrak{s}} \cos^{2\nu}\vartheta \left(|\sin\gamma| + \frac{\pi}{2}\,\frac{r}{l} \cdot |\cos\gamma| \right) \mathrm{d}\omega. \tag{11}$$

Schreiben wir für die Stoßzahl selbst $N(x)$ statt $K(p)$, um anzudeuten, daß es sich um Einzelstöße handelt, so erhalten wir nach (7)

$$N(x) = 2rl\,(a_0 k_0(x) + a_1 k_1(x) + \cdots). \tag{12}$$

Unsere Aufgabe ist es nun, die in (11) angedeutete Integration auszuführen. Dazu drücken wir ϑ und $\mathrm{d}\omega$ als Funktionen der sphärischen Polarkoordinaten γ und ψ aus. Als Pol wählen wir den Durchstoßpunkt der Richtung der Zählrohrachse in der Einheitskugel und legen das Azimut fest, indem wir das Azimut der Vertikalen $\psi(\mathfrak{v}) = 0$ setzen. Zwischen diesen Größen besteht die Beziehung (vgl. Fig. 1)

$$\cos\vartheta = \cos\alpha\cos\gamma + \sin\alpha\sin\gamma\cos\psi. \tag{13}$$

Der Ausdruck für das räumliche Winkelelement ist in denselben Koordinaten

$$\mathrm{d}\,\omega = \sin\gamma\,\mathrm{d}\gamma\,\mathrm{d}\,\psi. \tag{14}$$

Um bei der Integration in (11) konstante Grenzen zu bekommen, erstrecken wir die Integration über alle Richtungen der Einheitskugel statt über die obere Halbkugel allein und halbieren das Ergebnis, da die Integranden in (11) abgesehen von einer Drehung um 180^0 in $\mathfrak{v}$ symmetrisch zum Horizont sind. (13) und (14) in (11) eingesetzt ergibt auf diese Weise

$$k_\nu(x) = \frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\,\psi\int_0^{\pi}(\cos\alpha\cos\gamma + \sin\alpha\sin\gamma\cos\psi)^{2\nu}\sin^2\gamma\,\mathrm{d}\gamma$$

$$+\frac{\pi}{2}\cdot\frac{r}{l}\cdot\frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\,\psi\int_0^{\pi}(\cos\alpha\cos\gamma + \sin\alpha\sin\gamma\cos\psi)^{2\nu}\sin\gamma\cos\gamma\,\mathrm{d}\gamma. \tag{15}$$

Nun ist

$$\int_0^{\pi}(\cos\alpha\cos\gamma + \sin\alpha\sin\gamma\cos\psi)^{2\nu}\sin^2\gamma\,\mathrm{d}\gamma$$

$$=\int_0^{\pi/2}[(\cos\alpha\cos\gamma+\sin\alpha\sin\gamma\cos\psi)^{2\nu}+(-\cos\alpha\cos\gamma+\sin\alpha\sin\gamma\cos\psi)^{2\nu}]\cdot\sin^2\gamma\,\mathrm{d}\gamma.$$

Formen wir den letzten Integranden nach der Identität

$$\frac{1}{2}\{(a+b)^{2\nu}+(a-b)^{2\nu}\} = \sum_{\mu=0}^{\nu}\binom{2\nu}{2\mu}a^{2\nu-2\mu}b^{2\mu} \tag{16}$$

um, so erhält das erste Integral in (15) folgende Gestalt:

$$\frac{1}{2}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\,\psi\int_0^{\pi}(\cdots)^{2\nu}\sin^2\gamma\,\mathrm{d}\gamma$$

$$=4\int_0^{\pi/2}\mathrm{d}\,\psi\int_0^{\pi/2}\sum_{\mu=0}^{\nu}\binom{2\nu}{2\mu}\cos^{2\nu-2\mu}\alpha\cdot\cos^{2\nu-2\mu}\gamma\cdot\sin^{2\mu}\alpha\cdot\sin^{2\mu+2}\gamma\cos^{2\mu}\psi\,\mathrm{d}\gamma.$$

Analog wird das zweite Integral umgeformt. Nach (9) ist

$$\sin^2\alpha = x,\quad \cos^2\alpha = 1-x,$$

woraus schließlich

$$k_\nu(x) = \pi^2\left\{\sum_{\mu=0}^{\nu}\left(W_{\nu\mu}+\frac{r}{l}D_{\nu\mu}\right)x^\mu(1-x)^{\nu-\mu}\right\} \tag{17}$$

folgt, dabei bedeutet

$$\left.\begin{aligned} W_{\nu\mu} &= \frac{4}{\pi^2}\binom{2\nu}{2\mu}\int_0^{\pi/2}\cos^{2\mu}\psi\,\mathrm{d}\psi\int_0^{\pi/2}\cos^{2\nu-2\mu}\gamma\sin^{2\mu+2}\gamma\,\mathrm{d}\gamma,\\ D_{\nu\mu} &= \frac{2}{\pi}\binom{2\nu}{2\mu}\int_0^{\pi/2}\cos^{2\mu}\psi\,\mathrm{d}\psi\int_0^{\pi/2}\cos^{2\nu-2\mu+1}\gamma\sin^{2\mu+1}\gamma\,\mathrm{d}\gamma. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Will man den Beitrag der Deckel- und Wandfläche der Zählrohre getrennt betrachten, so führt man zweckmäßig „Wand- und Deckelpolynome" ein, in welche die $k_\nu(x)$ zerfallen. Man setzt dazu

$$\left.\begin{aligned} W_\nu(x) &= \Sigma^{(\mu)} W_{\nu\mu}\, x^\mu (1-x)^{\nu-\mu},\\ D_\nu(x) &= \Sigma^{(\mu)} D_{\nu\mu}\, x^\mu (1-x)^{\nu-\mu} \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

und erhält für die Stoßzahl

$$N(x) = 2\,r\,l\,\pi^2\left\{\Sigma a_\nu W_\nu(x) + \frac{r}{l}\,\Sigma a_\nu D_\nu(x)\right\}. \tag{20}$$

Die Konstanten $W_{\nu\mu}$ und $D_{\nu\mu}$ lassen sich aus (18) ohne weiteres ermitteln. Der Bequemlichkeit halber geben wir die Werte der Integrale nach (18) in der für die numerische Bestimmung geeigneten Form an:

$$\left.\begin{aligned} W_{\nu 0} &= -\frac{(-1)\cdot 1\cdot 3\ldots(2\nu-1)}{2\cdot 4\ldots(2\nu+2)},\\ W_{\nu\mu} &= W_{\nu\mu-1}\cdot\frac{(\mu+\frac{1}{2})(\nu-\mu+1)}{\mu^2} && 1\leqq\mu\leqq\nu;\\ D_{\nu 0} &= \frac{1}{2\nu+2},\\ D_{\nu\mu} &= D_{\nu\mu-1}\cdot\frac{\nu-\mu+\frac{1}{2}}{\mu} && 1\leqq\mu\leqq\nu. \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Man berechnet zunächst die $W_{\nu 0}$ und $D_{\nu 0}$, um dann nach den entsprechenden Rekursionen die übrigen Werte zu bestimmen. Die Werte der $W_{\nu\mu}$ und $D_{\nu\mu}$ sind im Anhang in Tafel Ia und Ib angegeben.

Aus (18) und (21) bestimmen sich die Wand- und Deckelpolynome selbst. Es ist z. B.

$$\begin{aligned} W_0(x) &= \tfrac{1}{2}, & D_0(x) &= \tfrac{1}{2},\\ W_1(x) &= \tfrac{1}{8}(1+\tfrac{1}{2}x), & D_1(x) &= \tfrac{1}{4}(1-\tfrac{1}{2}x),\\ W_2(x) &= \tfrac{1}{16}(1+x-\tfrac{1}{8}x^2), & D_2(x) &= \tfrac{1}{6}(1-\tfrac{1}{2}x-\tfrac{1}{8}x^2), \end{aligned}$$

usw. (vgl. Fig. 2).

Aus dem Verlauf der $W_\nu(x)$ und $D_\nu(x)$ lassen sich bereits eine Reihe von Eigentümlichkeiten des vertikalen Zählrohreffektes ablesen[1] [2].

a) *Das Gesetz der geraden Linie* für ein Zählrohr besagt, $N(\alpha) \simeq N(0) + [N(1) - N(0)]\, x$, da $x = \sin^2\alpha$ [3]. Nach (18) ist aber $N(x)$ eine Linearkombination der $D_\nu(x)$ und $W_\nu(x)$, die selbst annähernd linear in x

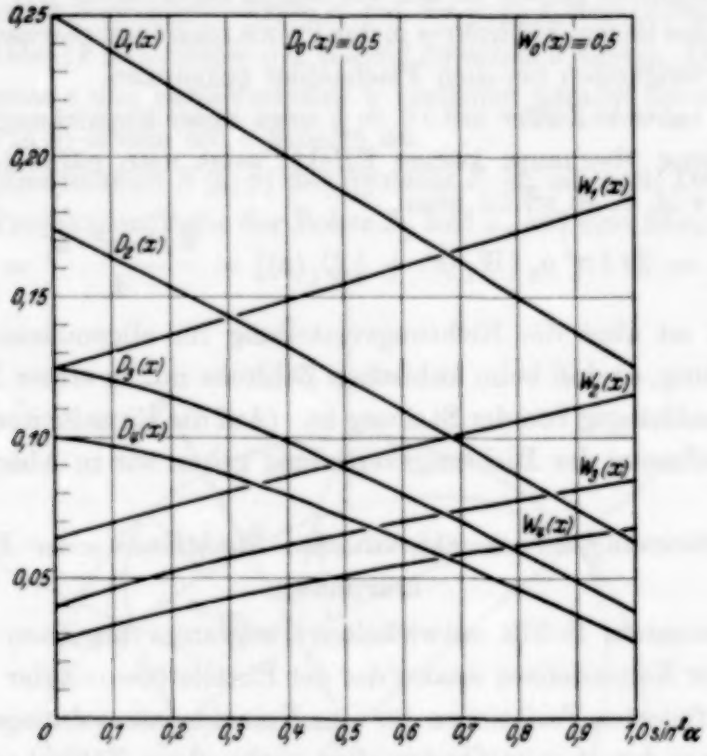


Fig. 2. Wand- und Deckelpolynome mit $\nu = 0, 1, 2, 3, 4$.

verlaufen (vgl. Fig. 2). Die Linearkombinationen werden daher im allgemeinen auch ungefähr geradlinig verlaufen. Exakt gilt das Gesetz der geraden Linie natürlich nur für eine reine $\cos^2$-Verteilung.

b) *Verhalten von langem Zählrohr und Flachzähler*[4]. Falls $l \gg r$ (langes Zählrohr), überwiegt in (20) das Glied mit den $W(x)$. Für den entgegengesetzten Fall des Flachzählers ist $l \ll r$ und es überwiegen die $D_\nu(x)$.

---

[1]) Zu ähnlichen Resultaten kommt L. Tuwim unter der speziellen Voraussetzung $R(\vartheta) = N_0\, e^{-\mu \sec\vartheta\, H}$, vgl. S. 371). Die experimentelle Bestätigung der Tuwimschen Ergebnisse sah man als Bestätigung seines Ansatzes an, vgl. [3]) (dort insbesondere S. 42). Daß dies nicht einwandfrei ist, ersieht man daraus, daß wir dieselben Ergebnisse aus einem ganz allgemeinen Ansatz ableiten konnten. Vgl. L. Jánossy, ZS. f. Phys. **88**, 378, 1934. — [2]) L. Tuwim, Berl. Ber. 1931, S. 91, 360; W. Kolhörster, Naturwissensch. **20**, 895, 1932. — [3]) W. Kolhörster, Berl. Ber. 1932, S. 39. — [4]) W. Kolhörster, Naturwissensch. **20**, 895, 1932.

Da die $W_\nu(x)$ monoton steigende, die $D_\nu(x)$ dagegen fallende Funktionen sind, folgt daraus, daß der Verlauf des Effektes beim Flachzähler im allgemeinen entgegengesetzt dem des langen Zählrohres sein wird, was sich in der Praxis auch bestätigt.

Da die $D(x)$ steiler abfallen als die $W(x)$, ist der Effekt des Flachzählers naturgemäß größer als der des langen Zählrohres. Die überwiegende Benutzung des langen Zählrohres in der Praxis hängt mit gewissen experimentellen Schwierigkeiten bei dem Flachzähler zusammen.

c) *Der kubische Zähler* mit $r/l = \frac{1}{2}$ zeigt unter Einwirkung einer reinen $\cos^2$-Verteilung überhaupt keinen Effekt; setzt man nämlich in (20) alle $a_\nu = 0$ für $\nu \neq 1$, so erhält man

$$N(x) = 2rl\pi^2 a_1 \{W_1(x) + \tfrac{1}{2} D_1(x)\} = \frac{2rl \cdot \pi^2 \cdot a_1}{4} = \text{const.}$$

Tatsächlich ist aber die Richtungsverteilung im allgemeinen keine reine $\cos^2$-Verteilung, so daß beim kubischen Zählrohr nur in erster Näherung die Stoßzahl unabhängig von der Stellung ist. (Auf die Einzelheiten der numerischen Bestimmung der Richtungsverteilung gehen wir in Abschnitt V ein.)

III. Bestimmung der charakteristischen Funktionen einer Koinzidenzanordnung.

Nach unserem S. 373 entwickelten Programm beginnen wir die Behandlung der Koinzidenzen analog der der Einzelstöße mit der Bestimmung der in (6) definierten Funktionen für eine Koinzidenzanordnung. Betrachten wir dazu zwei derart miteinander starr verbundene Zählrohre Z_1 und Z_2, daß ihre Achsen parallel liegen und die Rohre eine gemeinsame zur Achsenrichtung normale Symmetrieebene besitzen. Wir führen ein mit der Anordnung fest verbundenes Achsenkreuz ein. Die Achsenrichtungen seien durch folgende drei paarweise orthogonalen Vektoren definiert: $\mathfrak{a}$ Richtung der Zählrohrachsen, $\mathfrak{g}$ Verbindungsrichtung der Zählrohrzentren, $\mathfrak{n} = [\mathfrak{a} \cdot \mathfrak{g}]$ Normale der $(\mathfrak{a}\mathfrak{g})$-Ebene. Als Parameter zur Festlegung der Orientierung des Systems $Z_1 Z_2$ in bezug auf den Beobachtungsort führen wir zwei Winkel α und ω mit folgender Definition ein. Es sei $\alpha = \sphericalangle(\mathfrak{a}, \mathfrak{v})$ die Neigung der Achsenrichtung $\mathfrak{a}$ gegen die Vertikale $\mathfrak{v}$; $\omega \sphericalangle([\mathfrak{a} \cdot \mathfrak{v}], \mathfrak{n})$ ist die Neigung der Ebene der Zählrohrachsen gegen eine Vertikalebene parallel zu $\mathfrak{n}$ (vgl. Fig. 3)[1]). Durch α und ω ist die Orientierung von $Z_1 Z_2$ bis auf eine Drehung um $\mathfrak{v}$ festgelegt. Die Drehung brauchen wir wegen der vorausgesetzten

[1]) Der sogenannte „α-Effekt" bzw. „ω-Effekt" ist die Änderung der von der Anordnung angezeigten Koinzidenzen pro Zeiteinheit bei Änderung der oben definierten Winkel α bzw. ω.

azimutalen Symmetrie nicht zu berücksichtigen. Wir benutzen daher für die Parameter p die zwei Größen

$$x = \sin^2 \alpha \quad \text{und} \quad y = \cos^2 \omega. \tag{22}$$

Um die Integration (6) auszuführen, definieren wir Polarkoordinaten ε und ψ auf folgende Weise (vgl. Fig. 4). ψ sei der Winkel, den der Vektor $\mathfrak{s}(\varepsilon, \psi)$ mit seiner Normalprojektion $\mathfrak{s}'$ auf die $(\mathfrak{n}\,\mathfrak{g})$-Ebene (Ebene der Zählrohrdeckel) bildet; ε ist dagegen der Winkel zwischen $\mathfrak{s}'$ und $\mathfrak{g}$. Die Vektoren $\mathfrak{s}(\varepsilon, \psi)$ für festes ε und veränderliches ψ verlaufen parallel einer Ebene T_ε, die gegen die $(\mathfrak{a}\,\mathfrak{g})$-Ebene um ε geneigt ist.

Die Empfindlichkeit $S(\mathfrak{s}, p)$ des Systems $Z_1 Z_2$ ist nach Definition die gemeinsame Projektionsfläche der Rohre Z_1 und Z_2 auf eine Ebene senkrecht

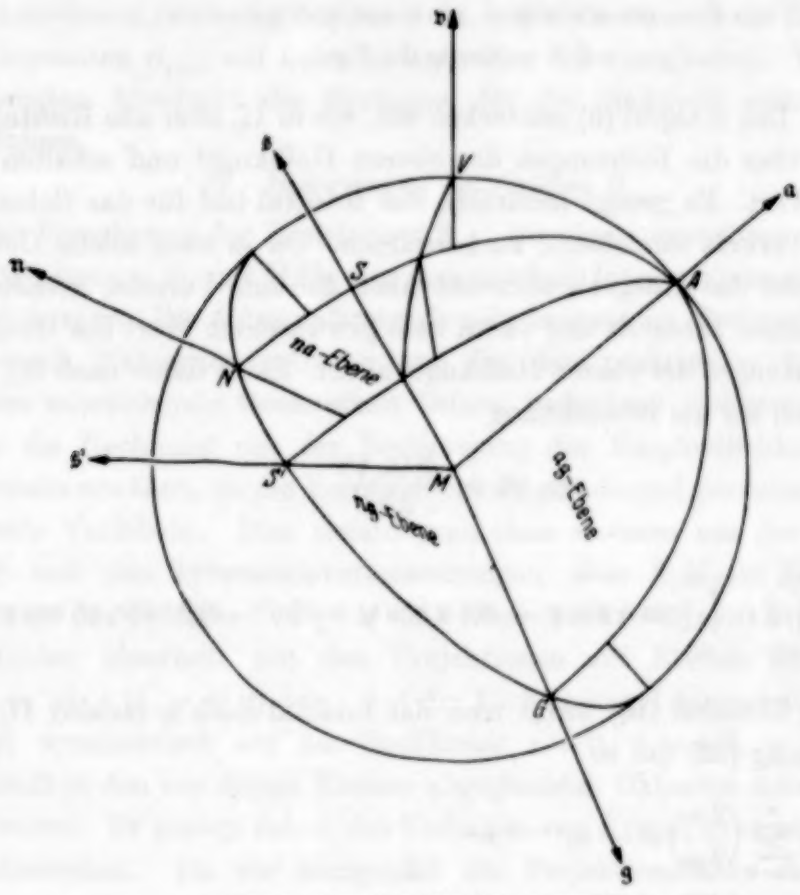


Fig. 3. Das Koordinatensystem $\mathfrak{a}$, $\mathfrak{n}$, $\mathfrak{g}$.
$\mathfrak{a}$ Zählrohrachse, $\mathfrak{g}$ Verbindung der Zählrohrzentren, $\mathfrak{n}$ Normale der $(\mathfrak{a}\,\mathfrak{g})$-Ebene.
$\varepsilon = \sphericalangle\, S'MG$, $\psi = \sphericalangle\, SMS'$. $\alpha = \sphericalangle\, AMV$. $\omega = \sphericalangle\, DMN$. $\vartheta = \sphericalangle\, VMS$.

zu $\mathfrak{s}$. Führen wir die Richtung $\mathfrak{s} = \mathfrak{s}(\varepsilon, \psi)$ durch ihre in bezug auf $Z_1 Z_2$ definierten Polarkoordinaten ε und ψ in S ein, so erhalten wir — notwendigerweise — einen Ausdruck, der die Parameter p, also das x und y,

explizite nicht mehr enthält. [Da die Projektion der Anordnung $Z_1 Z_2$ auf eine Ebene, die in bezug auf $(\mathfrak{a}, \mathfrak{g}, \mathfrak{n})$ festgelegt ist, jedenfalls unabhängig von der Orientierung von $Z_1 Z_2$ im Raum ist.] Wir setzen daher

$$S(\mathfrak{s}, p) = S(\varepsilon, \psi). \tag{23}$$

Ohne auf die Bestimmung der Funktion $S(\varepsilon, \psi)$ einzugehen, sei bemerkt, daß sie nach unseren Voraussetzungen über die Symmetrie von $Z_1 Z_2$ in bezug auf beide Variabeln gerade und periodisch mod π ist,

$$S(\varepsilon, \psi) = S(|\varepsilon|, |\psi|) = S(\pi + \varepsilon, \psi) = S(\pi + \varepsilon, \pi + \psi). \tag{24}$$

Zur Ausführung der Integration (6) drücken wir $\vartheta = \sphericalangle(\mathfrak{D}\mathfrak{s})$ und $d\omega$ durch ε und ψ aus. Wir erhalten

$$\cos\vartheta = \cos\alpha \sin\psi + \sin\alpha \cos\psi \cos(\omega - \varepsilon), \tag{25}$$
$$\mathrm{d}\omega = \cos\psi \, \mathrm{d}\varepsilon \, \mathrm{d}\psi$$

(vgl. Fig. 3). Das Integral (6) erstrecken wir, wie in II, über alle Richtungen anstatt nur über die Richtungen der oberen Halbkugel und erhalten den zweifachen Wert. Es genügt natürlich, das Integral nur für das Gebiet, in dem S eine Periode durchläuft, zu berechnen. Da es zwei solche Gebiete gibt, entspricht das Integral, erstreckt über die eine Periode, gerade der Hälfte des ganzen Integrals und damit dem gewünschten Wert des Integrals über die Richtungen der oberen Halbkugel allein. Es ist daher nach (6), (23) und (25), wenn wir die Bezeichnung

$$s(\varepsilon, \psi) = \frac{S(\varepsilon, \psi)}{2\pi l} \tag{26}$$

einführen,

$$k_\nu(x, y) = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \mathrm{d}\varepsilon \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} [\cos\alpha \sin\psi + \sin\alpha \cos\psi \cos(\omega - \varepsilon)]^{2\nu} s(\varepsilon, \psi) \cos\psi \, \mathrm{d}\psi.$$

Mit Hilfe der Identität (16) formt man das Integral nach ψ (analog II) mit der Bezeichnung (22) um zu

$$k_\nu(x, y) = 2 \sum_{\mu=0}^{\nu} \binom{2\nu}{2\mu} (1-x)^{\nu-\mu} x^\mu \times \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \mathrm{d}\varepsilon \int_0^{+\pi/2} \sin^{2\nu-2\mu}\psi \cos^{2\mu+1}\psi \cos^{2\mu}(\omega - \varepsilon) \, s(\varepsilon, \psi) \, \mathrm{d}\psi.$$

Nach abermaliger Anwendung von (16) erhält man endlich

$$k_\nu(x, y) = \sum_{\mu=0}^{\nu} \sum_{\sigma=0}^{\mu} x^\mu (1-x)^{\nu-\mu} y^{\mu-\sigma} (1-y)^\sigma S_{\nu\mu\sigma}. \tag{27}$$

Dabei bedeutet

$$S_{\nu\mu\sigma} = 4\binom{2\nu}{2\mu}\binom{2\mu}{2\sigma} \times \int_0^{\pi/2} \cos^{2\mu-2\sigma}\varepsilon \sin^{2\sigma}\varepsilon \int_0^{\pi/2} \sin^{2\nu-2\mu}\psi \cos^{2\mu+1}\psi\, s(\varepsilon,\psi)\,\mathrm{d}\varepsilon\,\mathrm{d}\psi. \quad (28)$$

Die gesamte Koinzidenzzahl ist nach (7)

$$K(x = \sin^2\alpha,\ y = \cos^2\omega) = 2rl\sum_{\nu=0}^{n} a_\nu k_\nu(x,y). \quad (29)$$

Durch (27) und (28) sind die $k_\nu(x,y)$ auf gewisse Quadraturen $S_{\nu\mu\sigma}$ über die Empfindlichkeit $S(\varepsilon,\psi)$ zurückgeführt. Da $S(\varepsilon,\psi)$ aus den Dimensionen einer Anordnung eindeutig bestimmt ist, stößt die numerische Bestimmung der Konstanten $S_{\nu\mu\sigma}$ auf keine prinzipiellen Schwierigkeiten. Wir werden im nächsten Abschnitt die Rechnung für die praktisch wichtigen Fälle durchführen.

IV. Bestimmung der Größen $S_{\nu\mu\sigma}$.

Die Berechnung der Konstanten $S_{\nu\mu\sigma}$ für eine vorgegebene Anordnung nach (28) kann z. B. mit Hilfe von numerischen Integrationsmethoden ausgeführt werden. Die dabei auftretende sehr langwierige Rechnung läßt sich aber durch Näherungsverfahren, die für den praktischen Bedarf vollkommen ausreichende Genauigkeit liefern, bedeutend verkürzen. Wir beginnen die Rechnung mit der Bestimmung der Empfindlichkeit $S(\varepsilon,\psi)$. Wie bereits erwähnt, ist die Empfindlichkeit gerade und periodisch in bezug auf beide Variabeln. Dies ersieht man ohne weiteres aus der Definition von S und den Symmetrievoraussetzungen über $Z_1 Z_2$ in Fig. 4. Die Projektion des Systems $Z_1 Z_2$ auf eine Ebene senkrecht zum Strahl $\mathfrak{s}(\varepsilon,\psi)$ ist offenbar identisch mit den Projektionen auf Ebenen senkrecht zu $\mathfrak{s}(\varepsilon+\pi,\psi)$, $\mathfrak{s}(\varepsilon,\psi+\pi)$ usw. Auf der Einheitskugel dargestellt, ist daher $S(\varepsilon,\psi)$ symmetrisch auf die Großkreise $\varepsilon=0$, $\varepsilon=\pi/2$, $\psi=\pi/2$ und durchläuft in den von diesen Kreisen abgegrenzten Oktanten stets denselben Wertevorrat. Es genügt daher, das Verhalten von $S(\varepsilon,\psi)$ in einem Oktanten zu untersuchen. Da wir sinngemäß die Projektionsfläche stets positiv rechnen, ist S semidefinit; es ist von Interesse, das Gebiet eines Kugeloktanten abzugrenzen, in welchem $S \neq 0$ ist, da es genügt, die Integration (28) zur Bestimmung der $S_{\nu\mu\sigma}$ auf diese Gebiete zu erstrecken.

Wir beachten, daß die Strahlen $\mathfrak{s}(\varepsilon,\psi)$ für festes ε parallel einer Ebene T_ε mit dem Neigungswinkel ε gegen die ag-Ebene verlaufen. Für $\varepsilon \gtrless \varepsilon_0$, wenn ε_0 der Neigungswinkel der gemeinsamen Tangentialebene T_2

der Zählrohre $Z_1 Z_2$ gegen die ag-Ebene ist, können Strahlen parallel $\mathfrak{s}(\varepsilon, \psi)$ bestenfalls beide Rohre berühren, nicht aber gleichzeitig durchsetzen. Die Rohre haben daher sicher keine gemeinsame Projektionsfläche senkrecht

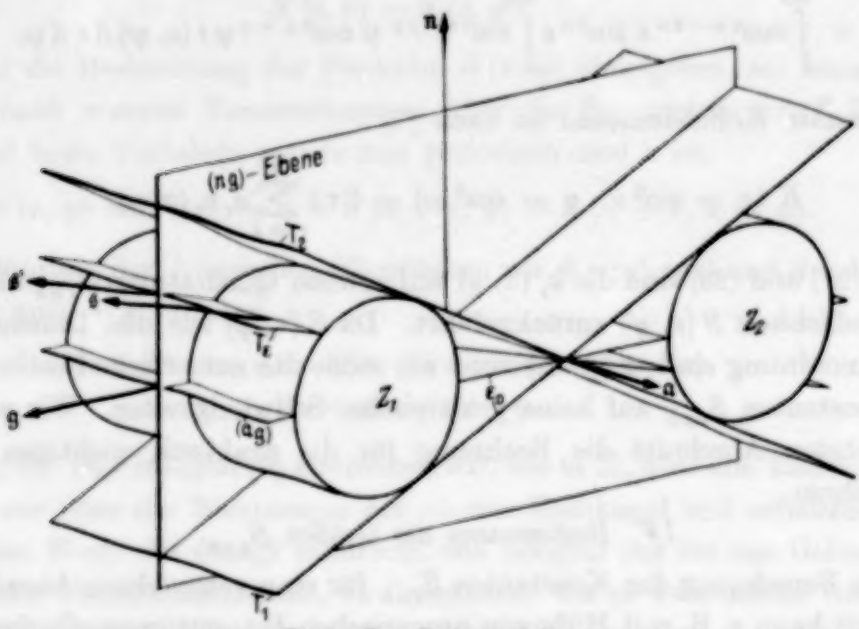


Fig 4. Das System $Z_1 Z_2$.

zu $\mathfrak{s}$ und es ist $S(\varepsilon, \psi) = 0$ für $\varepsilon \geqq \varepsilon_0$. Umgekehrt gilt $S \neq 0$ für $\varepsilon < \varepsilon_0$, falls ψ unter einer (von ε abhängigen) Grenze ist. Zusammengefaßt ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} S(\varepsilon, \psi) &> 0 \quad \text{für } 0 \leqq \varepsilon < \varepsilon_0,\ 0 \leqq \psi < \psi_0(\varepsilon), \\ &= 0 \quad \text{für alle übrigen Paare } \varepsilon, \psi \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

(vgl. Fig. 4). Der Winkel $\delta(\varepsilon) = \frac{\pi}{2} - \psi_0(\varepsilon)$ ist der Neigungswinkel, den ein Strahl $\mathfrak{s}(\varepsilon, \psi)$, der beide Rohre berührt, bei vorgegebenem ε gegen die Achsenrichtung hat. Da nach (26) unsere Überlegung auch für das $s(\varepsilon, \psi)$ gilt, ergibt sich aus (28) nach (30)

$$S_{\nu\mu\sigma} = g_{\nu\mu\sigma} \int_0^{\varepsilon_0} \cos^{2\mu-2\sigma}\varepsilon \sin^{2\sigma}\varepsilon \int_0^{\psi_0(\varepsilon)} \sin^{2\nu-2\mu}\psi \cos^{2\mu+1}\psi\, s(\varepsilon, \psi)\, d\varepsilon\, d\psi \tag{31}$$

mit der Abkürzung

$$g_{\nu\mu\sigma} = 4\binom{2\nu}{2\mu}\binom{2\mu}{2\sigma}. \tag{32}$$

Der Übersichtlichkeit wegen führen wir außerdem die Bezeichnungsweise

$$S_{\nu\mu\sigma} = g_{\nu\mu\sigma}\, s_{\nu\mu\sigma} \tag{33}$$

ein.

Die Normalprojektion eines Zählrohres auf eine Ebene senkrecht zu $\mathfrak{s}$ ist eine Figur, gebildet aus einem Rechteck $ABCD$ [mit den Seiten $\overline{AB} = l\,|\cos(\mathfrak{s}, \mathfrak{a})| = l\,|\sin\psi|$ und $BC = 2r$, wenn l und r Länge und Radius des Rohres bedeuten] und zwei Halbellipsen BEC und AFD (Länge der halben Hauptachsen $a = r$ und $b = r\,|\cos\psi|$), die konvex die Projektionsfigur abschließen (vgl. Fig. 5). Die Projektion des zweiten Rohres ist analog.

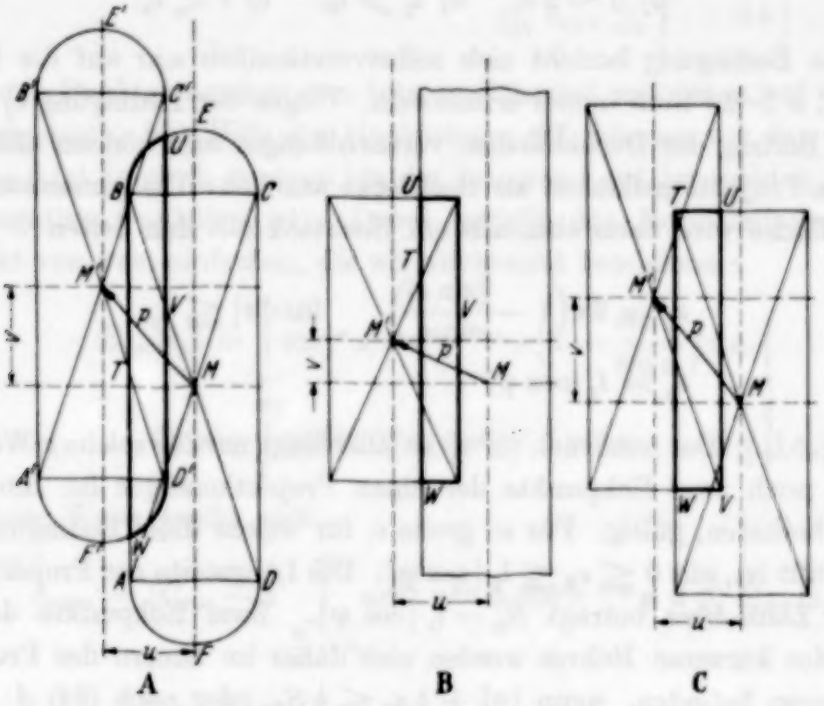


Fig. 5. Schema der Empfindlichkeit $S(\varepsilon, \psi)$.

Da die Rohre parallel sind, liegen auch die entsprechenden Teile der Projektionen parallel; um die gemeinsame Projektionsfläche $TUVW$ zu bestimmen, genügt es daher, die Parallelverschiebung $\mathfrak{p}$ zu kennen, die eine der Zählrohrprojektionen erleiden muß, damit die Projektionen der Zählrohrzentren M' und M zur Deckung kommen (Fig. 5A). Wir zerlegen diese Verschiebung in die Komponenten u und v parallel zu AB und CD; man überzeugt sich, daß die Komponenten der Verschiebung bei allgemeiner Projektionsrichtung $\mathfrak{s}(\varepsilon, \psi)$ folgende Werte haben:

$$u = d \cdot \sin\varepsilon = \frac{2r\sin\varepsilon}{\sin\varepsilon_0}, \quad v = d \cdot \sin\psi \cdot \cos\varepsilon = \frac{2r\sin\psi\cos\varepsilon}{\sin\varepsilon_0}, \tag{34}$$

wenn

$$d = \frac{2r}{\sin\varepsilon_0} \tag{35}$$

den Abstand der Zählrohrachsen bedeutet.

Die folgende Rechnung verläuft verschieden, je nach den Voraussetzungen über die Größenverhältnisse der Koinzidenzanordnung.

Der praktisch wichtigste Fall ist die Koinzidenzanordnung aus zwei gleichlangen Rohren, es ist aber einfacher, mit der Anordnung, bestehend aus sehr verschieden langen Rohren, zu beginnen.

1. Es sei also

$$\text{a) } d \sim 2r, \quad \text{b) } l_1 \gg l_2, \quad \text{c) } r \ll l_2.$$

Die erste Bedingung bezieht sich selbstverständlich nur auf die Größenordnung, $d > 2r$ muß immer erfüllt sein. Wegen der Bedingung c) können wir den Beitrag der Deckelflächen vernachlässigen und können näherungsweise die Projektionsflächen als Rechtecke ansehen. Die gemeinsame Projektionsfläche wird dann ebenfalls ein Rechteck mit den Seiten

$$s_1 = 2r\left(1 - \frac{|\sin\varepsilon|}{\sin\varepsilon_0}\right) \qquad \text{für } |\varepsilon| \leqq \varepsilon_0, \tag{36}$$

$$s_2 = l_2 |\cos\psi|$$

(vgl. Fig. 5B.) Der Ausdruck für s_2 ist allerdings nur für solche v-Werte, für die sich noch zwei Eckpunkte der einen Projektionsfigur im Innern der zweiten befinden, gültig. Für so große v, für welche diese Bedingung nicht mehr erfüllt ist, gilt $0 \leqq s_2 \leqq l_2 |\cos\psi|$. Die Längsseite der Projektion des längeren Zählrohres beträgt $S_2 = l_1 |\cos\psi|$. Zwei Eckpunkte der Projektion des kürzeren Rohres werden sich daher im Innern der Projektion des längeren befinden, wenn $|v| + \frac{1}{2} s_2 \leqq \frac{1}{2} S_2$, oder nach (34) $d \cdot |\sin\psi| \cdot \cos\varepsilon + \frac{1}{2} l_2 |\cos\psi| \leqq \frac{1}{2} l_1 |\cos\psi|$. Die Grenze, bei der sich die Projektionen berühren, erhält man für das Gleichheitszeichen. Der Grenzwinkel ist daher

$$\psi_0(\varepsilon) = \operatorname{arc\,tg} \frac{l_1 - l_2}{2d\cos\varepsilon}.$$

Es ist bequem, das Komplement $\delta(\varepsilon) = \frac{\pi}{2} - \psi_0(\varepsilon)$ einzuführen, für welches gilt

$$\delta(\varepsilon) = \operatorname{arc\,tg} \frac{2d\cos\varepsilon}{l_1 - l_2} \leqq \delta_0 \quad \text{mit} \quad \operatorname{tg}\delta_0 = \frac{2d}{l_1 - l_2}, \tag{37}$$

δ_0 ist nach unseren Voraussetzungen ein kleiner Winkel. Für die gemeinsame Projektionsfläche ergibt sich daher in der durch unsere Voraussetzungen bedingten Näherung

$$s(\varepsilon, \psi) \leqq \left(1 - \frac{\sin\varepsilon}{\sin\varepsilon_0}\right) \cos\psi.$$

Das Gleichheitszeichen gilt für $|\psi| \leqq \frac{\pi}{2} - \delta(\varepsilon)$, sonst das $<$-Zeichen. Dies in (31) eingesetzt, ergibt folgende Ungleichung:

$$\int_0^{\varepsilon_0} \sin^{2\sigma}\varepsilon \cos^{2\mu-2\sigma}\varepsilon \int_0^{\frac{\pi}{2}-\delta(\varepsilon)} \sin^{2\nu-2\mu}\psi \cos^{2\mu+2}\psi \left(1 - \frac{\sin\varepsilon}{\sin\varepsilon_0}\right) \mathrm{d}\varepsilon \, \mathrm{d}\psi$$
$$\leqq s_{\nu\mu\sigma} \leqq \int_0^{\varepsilon_0} \ldots \mathrm{d}\varepsilon \int_0^{\pi/2} \ldots \mathrm{d}\psi.$$

Die durch Punkte angedeuteten Integranden sind mit denen auf der linken Seite identisch. Mit Hilfe der Ungleichung (37) können wir das von ε abhängige $\delta(\varepsilon)$ durch δ_0 ersetzen (da der Integrand auf der rechten Seite eine nichtnegative Funktion ist). Dabei zerfällt das Doppelintegral in das Produkt von zwei einfachen, die wir abkürzend bezeichnen:

$$\left.\begin{aligned} E_{\mu\sigma}(\varepsilon_0) &= \int_0^{\varepsilon_0} \sin^{2\sigma}\varepsilon \cos^{2\mu-2\sigma}\varepsilon \left(1 - \frac{\sin\varepsilon}{\sin\varepsilon_0}\right) \mathrm{d}\varepsilon, \\ C_{\nu\mu} &= \int_0^{\pi/2} \sin^{2\nu-2\mu}\psi \cos^{2\mu+2}\psi \, \mathrm{d}\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{38}$$

Auf diese Weise ergibt sich

$$s_{\nu\mu\sigma} = \left\{C_{\nu\mu} - h' \int_{\frac{\pi}{2}-\delta_0}^{\pi/2} \sin^{2\nu-2\mu}\psi \cos^{2\mu+2}\psi \, \mathrm{d}\psi\right\} E_{\mu\sigma}(\varepsilon_0)$$

mit

$$0 \leqq h' \leqq 1.$$

Es ist aber

$$\int_{\frac{\pi}{2}-\delta_0}^{\pi/2} \sin^{2\nu-2\mu}\psi \cos^{2\mu+2}\psi \, \mathrm{d}\psi \leqq \frac{1}{\cos\delta_0} \frac{\delta_0^{2\mu+3}}{2\mu+3},$$

also

$$s_{\nu\mu\sigma} = \left(C_{\nu\mu} - h \frac{1}{\cos\delta_0} \frac{\delta_0^{2\mu+3}}{2\mu+3}\right) E_{\mu\sigma}(\varepsilon_0) \qquad 0 \leqq h \leqq 1.$$

Das Fehlerglied nimmt mit wachsendem μ sehr schnell ab. Da das voraussetzungsgemäß kleine Argument δ_0 schon für $\mu = 0$ mit der dritten Potenz eingeht, kann es oft überhaupt vernachlässigt werden. Man erhält dann

$$S^*_{\nu\mu\sigma} = g_{\nu\mu\sigma} C_{\nu\mu} E_{\mu\sigma}(\varepsilon_0). \tag{39}$$

Wir schreiben $S^*_{\nu\mu\sigma}$, um mit dem * anzudeuten, daß (39) nur unter der speziellen Voraussetzung, die weiter oben gemacht wurde, gilt.

2. Praktisch wichtiger ist der Fall gleichlanger Rohre, da für die Zahl der systematischen Koinzidenzen die Größe des kleineren Rohres aus-

schlaggebend ist. Wir setzen daher $l_1 = l_2 = l$, $r \ll l$, $d \sim 2r$; den Beitrag der Deckelflächen vernachlässigen wir also wieder, und betrachten die Projektionsfiguren als kongruente Rechtecke mit den Seiten $S_1 = 2r$ und $S_2 = l \cdot |\cos \psi|$. Die gemeinsame Projektionsfläche ist ebenfalls ein Rechteck mit den Seiten $s_1 = 2r - |u|$ und $s_2 = l|\cos\psi| - |v|$. Setzen für wir u und v die Werte nach (34) ein, so ergibt sich (vgl. Fig. 5C)

$$s(\varepsilon, \psi) = \begin{cases} \left(1 - \frac{|\sin\varepsilon|}{\sin\varepsilon_0}\right)\left(\cos\psi - \frac{d}{l}|\sin\psi|\cos\varepsilon\right) \text{ für } |\psi| \leqq \psi_0(\varepsilon)\,|\varepsilon| \leqq \varepsilon_0 \\ 0 \quad \text{für alle übrigen Paare.} \end{cases} \tag{40}$$

$\psi_0(\varepsilon)$ ist der Grenzwinkel, bei dem sich die Projektionen berühren. Man findet analog dem früheren

$$\psi_0(\varepsilon) = \operatorname{arc\,tg} \frac{l}{d \cdot \cos\varepsilon},$$

oder für das Komplement $\delta(\varepsilon) = \frac{\pi}{2} - \psi_0(\varepsilon)$ die Ungleichung

$$\delta(\varepsilon) = \operatorname{arc\,tg} \frac{d \cdot \cos\varepsilon}{l} \leqq \delta_0 \quad \text{mit} \quad \operatorname{tg}\delta_0 = \frac{d}{l}.$$

Zusammengefaßt ergibt sich

$$\int_0^{\varepsilon_0} \sin^{2\sigma}\varepsilon \cos^{2\mu-2\sigma}\varepsilon \left(1 - \frac{\sin\varepsilon}{\sin\varepsilon_0}\right) \mathrm{d}\varepsilon \int_0^{\frac{\pi}{2}-\delta_0} \left(\cos\psi - \frac{d}{l}\sin\psi\cos\varepsilon\right)$$

$$\times \sin^{2\nu-2\mu}\psi \cos^{2\mu+1}\psi \,\mathrm{d}\psi \leqq s_{\nu\mu\sigma} \leqq \int_0^{\varepsilon_0} \ldots \int_0^{\pi/2} \ldots \mathrm{d}\psi.$$

Nach dem Integranden des zweiten Integrals zerfällt das $s_{\nu\mu\sigma}$ in zwei Summanden. Führen wir abkürzend ein

$$\left.\begin{aligned} f_{\mu\sigma}(\varepsilon_0) &= \int_0^{\varepsilon_0} \sin^{2\sigma}\varepsilon \cos^{2\mu-2\sigma+1}\varepsilon \left(1 - \frac{\sin\varepsilon}{\sin\varepsilon_0}\right) \mathrm{d}\varepsilon, \\ c_{\nu\mu} &= \int_0^{\pi/2} \sin^{2\nu-2\mu+1}\psi \cos^{2\mu+1}\psi \,\mathrm{d}\psi, \end{aligned}\right\} \tag{41}$$

und

$$T^{(1)}_{\nu\mu\sigma} = g_{\nu\mu\sigma} c_{\nu\mu} f_{\mu\sigma}(\varepsilon_0), \tag{42}$$

so erhalten wir analog (39), wenn wir den Ausdruck $\frac{h}{2\mu+2}\left(\frac{d}{l}\right)^{2\mu+2}$ $0 \leqq h \leqq 1$ gegenüber $c_{\nu\mu}$ vernachlässigen,

$$S_{\nu\mu\sigma} = S^{*}_{\nu\mu\sigma} - \frac{d}{l} T^{(1)}_{\nu\mu\sigma}. \tag{43}$$

3. Solange r/l klein ist, läßt sich auch der Beitrag der Deckelflächen in erster Näherung einfach abschätzen. Strenggenommen müßte man, um den Beitrag der Deckel zu berücksichtigen, an die Rechtecke mit den Seiten S_1 und S_2, die wir bis jetzt ausschließlich als Projektionsfläche betrachtet haben, Halbellipsen anschließen und die gemeinsame Fläche der so entstandenen Figuren betrachten. Da aber der Beitrag dieser Flächen zu der gesamten Projektion klein ist, können wir der umständlichen Rechnung mit den Ellipsenflächen aus dem Wege gehen, indem wir sie durch Rechtecke mit gleichem Flächeninhalt ersetzen. Die Fläche der Halbellipsen ist nach den Bemerkungen S. 383 $F = 2r \cdot r \cdot |\sin\psi| \cdot \frac{\pi}{4}$, das entsprechende Rechteck können wir daher mit den Seiten $2r$ und $\frac{\pi}{4} \cdot r \cdot \sin\psi$ ansetzen. Der Beitrag der Deckelflächen zu dem $s(\varepsilon, \psi)$ läßt sich daher in erster Näherung setzen

$$\Delta s(\varepsilon, \psi) = \frac{r}{l} \cdot \frac{\pi}{4} \sin\psi \left(1 - \frac{\sin\varepsilon}{\sin\varepsilon_0}\right).$$

Der Beitrag zu dem $S_{\nu\mu\sigma}$ ergibt sich ganz analog dem früheren, proportional der Größe

$$T^{(2)}_{\nu\mu\sigma} = E_{\mu\sigma}(\varepsilon_0)\, c_{\nu\mu}\, g_{\nu\mu\sigma} \tag{44}$$

[vgl. (38) und (41)]. Der vollständige Ausdruck für unsere Konstanten ist daher

$$S_{\nu\mu\sigma} = S^*_{\nu\mu\sigma} - \frac{d}{l} T^{(1)}_{\nu\mu\sigma} + \frac{\pi}{4} \cdot \frac{r}{l} T^{(2)}_{\nu\mu\sigma}. \tag{45}$$

4. Wir betrachten endlich den Fall, daß der Abstand d der Zählrohrachsen groß gegen die übrigen Zählrohrdimensionen wird. Es sei also $d \gg l \gg r$. Die Deckelflächen vernachlässigen wir und setzen

$$s(\varepsilon, \psi) = \frac{1}{2rl}(2r - |u|)(l\cos\psi - |v|) \quad \text{für} \quad \begin{matrix} |u| \leqq 2r \\ |v| \leqq l\cos\psi \end{matrix}.$$

ε und ψ sind nach unseren Voraussetzungen im Gebiet $s(\varepsilon, \psi) \neq 0$ kleine Winkel. Wir setzen daher nach (34) in erster Näherung

$$\frac{u}{d} = \sin\varepsilon, \quad \cos\varepsilon = 1, \quad \varepsilon_0 = \frac{2r}{d},$$

$$\frac{v}{d} = \sin\psi, \quad \cos\psi = 1, \quad \psi_0 = \frac{l}{d}.$$

Aus (31) ergibt sich daher

$$S_{\nu\mu\sigma} = \frac{1}{2rl} g_{\nu\mu\sigma} \int_0^{2r} \frac{u^{2\sigma}}{d^{2\sigma+1}} (2r - u)\, \mathrm{d}u \int_0^{l} \frac{v^{2\nu-2\mu}}{d^{2\nu-2\mu+1}} (l - v)\, \mathrm{d}v.$$

Oder bei Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung in $1/d^2$, da $g_{\nu\nu 0} = 4$

$$S_{\nu\nu 0} = \frac{2\,r\,l}{d^2}, \quad S_{\nu\mu\sigma} = 0 \text{ für } \sigma \neq 0 \text{ oder } \nu \neq \mu. \tag{46}$$

Dies in (27) eingesetzt, ergibt

$$k_\nu(x, y) = \frac{2\,r\,l}{d^2}(x\,y)^\nu.$$

Aus der geometrischen Bedeutung von x und y [vgl. (22) und Fig. 3] $\sqrt{x\,y} = \cos(\mathfrak{v}, \mathfrak{g}) = \cos\vartheta$, also nach (7) und (8) ergibt sich für die Koinzidenzzahl:

$$K(x, y) = 2\,r\,l \cdot \frac{2\,r\,l}{d^2} \cdot R(\vartheta). \tag{47}$$

Die physikalische Bedeutung dieses Resultates ist ohne weiteres klar: Bei hinreichend großer Entfernung der Zählrohre ist die Koinzidenzzahl proportional der Strahlungsintensität $R(\vartheta)$ in der Richtung der Verbindung der Zählrohrzentren, dem von der Anordnung ausgeblendeten räumlichen Winkel $\Omega = \frac{2\,r\,l}{d^2}$ und dem Querschnitt $F = 2\,r\,l$ der Rohre. Die Richtungsverteilung wird unverzerrt auf den Zählrohreffekt abgebildet.

5. Wohl zu unterscheiden von diesem Fall ist die Anordnung, bei der zwar der Rohrabstand groß gegenüber dem Radius r, aber in die Größenordnung der Rohrlänge fällt. Bei Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung in r/d ergibt sich in diesem Falle analog (46)

$$\left.\begin{aligned} s_{\nu\mu 0} &= \frac{r}{d}\{c_{\nu\mu}(\psi_0) - \operatorname{tg}\psi_0\, c_{\nu\mu}(\psi_0)\}, \\ s_{\nu\mu\sigma} &= 0 \quad \sigma \neq 0, \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

mit den Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned} C_{\nu\mu}(\psi_0) &= \int_0^{\psi_0} \sin^{2\nu-2\mu}\psi \cos^{2\mu+2}\psi\, \mathrm{d}\psi, \\ c_{\nu\mu}(\psi_0) &= \int_0^{\psi_0} \sin^{2\nu-2\mu+1}\psi \cos^{2\mu+1}\psi\, \mathrm{d}\psi, \\ \operatorname{tg}\psi_0 &= \frac{l}{d}. \end{aligned}\right\} \tag{49}$$

Wie man sich aus (48) und (49) überzeugt, ist in diesem Falle die Intensität aus einer Richtung nicht mehr proportional der entsprechenden Stoßzahl.

Auf diesen Umstand muß besonders hingewiesen werden, da in vielen Fällen nicht beachtet wurde, daß man nur dann ohne weiteres die Richtungsverteilung proportional den beobachteten Koinzidenzzahlen ansetzen kann, wenn neben $d \gg r$ auch $d \gg l$ erfüllt ist. Ist die erste Bedingung allein erfüllt, so kann man erst nach (48) und (49) die exakte Richtungsverteilung bestimmen.

V. Numerische Bestimmung der Richtungsverteilung aus vorgegebenem $K(x, y)$.

Zur Erläuterung unserer Ausführungen wollen wir einen Fall der Bestimmung der Richtungsverteilung in allen Einzelheiten durchrechnen. Der Weg der Rechnung sei zur besseren Übersicht kurz zusammengefaßt:

1. Mit einer Koinzidenzanordnung von bekannten Dimensionen (d, r, l_1 und l_2) wird die Zahl der einfallenden Koinzidenzen $K(x, y)$ in Abhängigkeit von der Stellung der Anordnung (also von $x = \sin^2 \alpha$ und $y = \cos^2 \omega$) bestimmt.

2. Es werden nach den in III und IV besprochenen Verfahren die für die Anordnung charakteristischen Funktionen $k_\nu(x, y)$ numerisch bestimmt.

3. Die experimentell vorgegebene Funktion $K(x, y)$ wird durch die berechneten $k_\nu(x, y)$ approximiert, d. h. man bestimmt jene Größen $a_0, a_1, \ldots, a_n$, für die die Beziehung

$$2rl\,(a_0 k_0(x, y) + a_1 k_1(x, y) + \cdots + a_n k_n(x, y)) \sim K(x, y)$$

möglichst gut erfüllt ist. Dies geschieht etwa durch die Auflösung des folgenden Minimumproblems

$$\sum_{i,k} \Big(2rl \sum_{\nu=0}^{n} a_\nu k_\nu(x_i y_k) - K(x_i y_k)\Big)^2 = \text{Minimum}. \tag{50}$$

Die durch i, k angedeutete Summation ist zu erstrecken über alle Stellungen x_i, y_k der Zählrohranordnung, in der die Koinzidenzen beobachtet wurden.

4. Das Polynom, mit den auf diese Weise bestimmten Koeffizienten

$$R_n(\vartheta) = a_0 + a_1 \cos^2 \vartheta + \cdots + a_n \cos^{2n} \vartheta. \tag{51}$$

ist dann die n-te Näherung der Richtungsverteilung.

Wir verwenden in unserm Beispiel Meßreihen von Kolhörster und Jánossy[1]), welche in Potsdam mit einer G-Anordnung ausgeführt wurden. Die Dimensionen der Anordnung waren $d = 2{,}613$. $r = 6{,}28$ cm, $r = 2{,}4$ cm, $l_1 = l_2 = 45$ cm und daher $\varepsilon_0 = 50^0$ und $2rl = 216$ cm^2.

Die Messungen wurden in 15 Stellungen ausgeführt und ergaben folgendes Bild:

[1]) W. Kolhörster u. L. Jánossy, ZS. f. Phys. **93**, 111, 1935.

Tabelle 1. Systematische Koinzidenzen $K(x, y)$ pro Minute nach Kolhörster und Jánossy.

	$x = 0{,}00$	0,25	0,50	0,75	1
$y = 0{,}00$	21,3	16,6	12,4	10,3	6,7
0,50	21,5	23,4	25,6	26,6	27,2
1,00	21,5	30,4	38,3	43,4	51,0

Um die Funktionen $k_\nu(x, y)$ zu bestimmen, berechnen wir zunächst die $S_{\nu\mu\sigma}$ nach der in IV angeführten Methode. Zunächst zerfällt das $S_{\nu\mu\sigma}$ nach (45) in drei Bestandteile $S^{*}_{\nu\mu\sigma}$, $T^{(1)}_{\nu\mu\sigma}$, $T^{(2)}_{\nu\mu\sigma}$, die auf folgende Weise aus zweifach indizierten Größen sich zusammensetzen [vgl. (32), (39), (42) und (44)]:

$$S^{*}_{\nu\mu\sigma} = g_{\nu\mu\sigma} C_{\nu\mu} E_{\mu\sigma}(\varepsilon_0),\quad T^{(1)}_{\nu\mu\sigma} = g_{\nu\mu\sigma} c_{\nu\mu} f_{\mu\sigma}(\varepsilon_0),\quad T^{(2)}_{\nu\mu\sigma} = g_{\nu\mu\sigma} c_{\nu\mu} E_{\mu\sigma}(\varepsilon_0).$$

Bei der Bestimmung der zweifach indizierten Größen ist es nicht notwendig, jede einzelne aus der entsprechenden Definitionsgleichung zu berechnen, da diese einem einfachen Additionsgesetz genügen. $A_{\alpha\beta}$ sei eine der Größen $C_{\nu\mu}$, $c_{\nu\mu}$ usw., dann gilt, wie man sich leicht überzeugt, folgende Beziehung:

$$A_{\alpha\beta} - A_{\alpha+1\,\beta+1} = A_{\alpha+1\,\beta}\,^{1}). \tag{52}$$

Bestimmt man daher die Größen A mit zwei gleichen Indizes, so ergeben sich die übrigen durch folgendes Differenzenschema:

$$\begin{matrix} A_{00} \\ A_{11} \\ A_{22} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{matrix} \Big\rangle \begin{matrix} A_{10} \\ A_{21} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{matrix} \Big\rangle \begin{matrix} A_{20} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{matrix}$$

Die Größen mit zwei gleichen Indizes ergeben sich nach (37) und (41) als folgende einfach ausführbare Quadraturen:

$$\left.\begin{aligned} C_{\nu\nu} &= \int_0^{\pi/2} \cos^{2\nu+2}\psi\,\mathrm{d}\psi = \frac{\pi}{2}\cdot\frac{1\cdot 3\ldots(2\nu+1)}{2\cdot 4\ldots(2\nu+2)}, \\ c_{\nu\nu} &= \int_0^{\pi/2} \cos^{2\nu+1}\psi\sin\psi\,\mathrm{d}\psi = \frac{1}{2\nu+2}, \\ E_{\mu\mu}(\varepsilon_0) &= \alpha_\mu - \beta_\mu, \\ f_{\mu\mu}(\varepsilon_0) &= \int_0^{t_0} \sin^{2\mu}\varepsilon\cos\varepsilon\left(1-\frac{\sin\varepsilon}{\sin\varepsilon_0}\right)\mathrm{d}\varepsilon = \frac{\sin^{2\mu+1}\varepsilon_0}{(2\mu+1)(2\mu+2)}. \end{aligned}\right\} \tag{53}$$

[1]) Zum Beispiel: $C_{\nu\mu} - C_{\nu+1\,\mu+1} = \int_0^{\pi/2} \sin^{2\nu-2\mu}\psi\,\cos^{2\mu+2}\psi\,\mathrm{d}\psi - \int_0^{\pi/2} \sin^{2\nu-2\mu}\psi\cos^{2\mu+4}\psi\,\mathrm{d}\psi = \int_0^{\pi/2} \sin^{2\nu-2\mu+2}\psi\,\cos^{2\mu+2}\psi\,\mathrm{d}\psi = C_{\nu+1\,\mu}$, vgl. (37).

Dabei bedeutet

$$\alpha_\mu = \int_0^{\varepsilon_0} \sin^{2\mu} \varepsilon \, d\varepsilon, \quad \beta_\mu = \frac{1}{\sin \varepsilon_0} \int_0^{\varepsilon_0} \sin^{2\mu+1} \varepsilon \, d\varepsilon. \tag{54}$$

Man berechnet die α_n und β_n am bequemsten durch die Rekursionsformeln

$$\alpha_0 = \varepsilon_0, \qquad \beta_0 = \operatorname{tg} \frac{\varepsilon_0}{2},$$

$$\alpha_{\mu+1} = \frac{(2\mu+1)\,\alpha_\mu - s_\mu}{2\mu+2}, \qquad \beta_{\mu+1} = \frac{(2\mu+2)\,\beta_\mu - s_\mu}{2\mu+3}$$

mit

$$s_\mu = \cos \varepsilon_0 \sin^{2\mu+1} \varepsilon_0.$$

Für die G-Anordnung ist $\varepsilon_0 = 50^0$. (Die sich dabei ergebenden Konstanten sind im Anhang dargestellt (Tafel II).

Aus der letzten Spalte der Tafel II berechnen sich nach (27) die $k_\nu(x, y)$. Die Werte für 25 Paare x_i, y_k sind im Anhang zusammengestellt.

Die Zahlen der Tafel III für $\nu = n$ sind bis auf einen konstanten Faktor gleich den Stoßzahlen, die eine Verteilung vom Typus $\cos^{2n}$ erzeugen würde. Die Ähnlichkeit des Verlaufs der Tafel III mit dem der Tabelle 1 für $K(x, y)$ fällt unmittelbar auf. Die Bestimmung der a_ν nach (50) geschieht nach bekanntem Verfahren durch Auflösung des folgenden linearen Gleichungssystems:

$$\left.\begin{array}{l} K_{00}\, a_0 + K_{01}\, a_1 + \cdots + K_{0n}\, a_n = K_0, \\ K_{10}\, a_0 + K_{11}\, a_1 + \cdots + K_{1n}\, a_n = K_1, \\ \vdots \qquad\quad \vdots \qquad\qquad\quad \vdots \qquad\quad \vdots \\ K_{n0}\, a_0 + K_{n1}\, a_1 + \cdots + K_{nn}\, a_n = K_n, \end{array}\right\} \tag{55}$$

dabei bedeutet

$$\left.\begin{array}{l} K_{\alpha\beta} = \sum\limits_{ik} k_\alpha(x_i\, y_k)\, k_\beta(x_i\, y_k), \\ K_\alpha = \dfrac{1}{2\,r\,l} \sum\limits_{ik} k_\alpha(x_i\, y_k)\, K(x_i\, y_k). \end{array}\right\} \tag{56}$$

Mit Hilfe der Tafeln II und III ergibt sich aus den genannten Meßreihen nach (55) und (56) folgendes lineares Gleichungssystem[1]):

$$\begin{aligned} 21{,}739\, a_0 + 6{,}712\, a_1 + 3{,}957\, a_2 &= 0{,}034941, \\ 6{,}712\, a_0 + 2{,}622\, a_1 + 1{,}699\, a_2 &= 0{,}013351, \\ 3{,}957\, a_0 + 1{,}699\, a_1 + 1{,}1397\, a_2 &= 0{,}008587. \end{aligned}$$

Die Gleichung ist aufgestellt zur Berechnung der Näherung mit $n = 2$. (Die Näherung $n = 1$ erhält man, wenn man die Glieder mit a_2 und die

[1]) Die Koeffizienten des Gleichungssystems sind dimensionslos, während die rechten Seiten in Koinzidenzen $\mathrm{cm}^{-2}\,\mathrm{sec}^{-1}$ angegeben sind.

letzte Zeile unterdrückt.) Aus den Lösungen ergeben sich folgende Ausdrücke für $R(\vartheta)$ in 0., 1. und 2. Näherung:

$$\left.\begin{aligned} 10^5\, R_0(\vartheta) &= 160{,}5, \\ 10^5\, R_1(\vartheta) &= 16{,}8 + 466{,}2\cos^2\vartheta, \\ 10^5\, R_2(\vartheta) &= 20{,}2 + 432{,}6\cos^2\vartheta + 38{,}6\cos^4\vartheta. \end{aligned}\right\} \tag{57}$$

Die Berechnung von höheren Näherungen der Richtungsverteilung erscheint aus der vorliegenden Meßreihe nicht zweckmäßig, da dabei die statistische Schwankung der Meßwerte zu sehr ins Gewicht fallen würde. Meßreihen mit größerer Meßzeit und daher naturgemäß kleinerer statistischer Schwankung erlauben die Bestimmung von höheren Näherungen.

Durch Einsetzen der Koeffizienten aus (57) in (7) erhält man jene Koinzidenzzahlen $K(x, y)$, die eine Richtungsverteilung von der Form (57) theoretisch hervorruft. Die mittlere Abweichung zwischen Beobachtung und der nach (7) rückwärts berechneten Größen, also etwa der Ausdruck

$$\sigma_1 = \sqrt{\frac{1}{n}\Sigma(K_{\text{beob}} - K_{\text{ber}})^2},$$

muß naturgemäß größer sein als die durch statistische Schwankung usw. hervorgerufene Streuung σ_2 der Meßwerte.

Die aus $R(\vartheta)$ berechneten Koinzidenzen und ihre Abweichungen von der Beobachtung seien hier zusammengestellt.

Tabelle 2[1]).

		$x=0$	0,25	0,50	0,75	1
$y=0$	K_{ber}	19,7	16,9	14,2	11,5	8,8
	ΔK	− 1,5	0,3	− 2,2	0,8	1,4
0,5	K_{ber}	19,7	22,4	25,0	27,7	30,2
	ΔK	− 1,8	− 1,0	− 0,6	1,1	3,0
1	K_{ber}	19,7	27,9	36,1	44,2	52,4
	ΔK	− 1,8	− 2,5	1,8	1,2	2,1

$$\Delta K = K_{\text{ber}} - K_{\text{beob}}.$$

VI. Beweis der linearen Unabhängigkeit der $k_\nu(p)$ und Diskussion der Eindeutigkeit.

Bevor wir auf die Frage der Eindeutigkeit unserer Lösungen näher eingehen, werden wir zeigen, daß die $k_\nu(p)$ für $\nu = 0, 1, 2, \ldots$ linear unabhängig sind. Da in den von uns betrachteten Fällen die $k_\nu(p)$ Polynome

[1]) Vgl. S. 289, Anm. 1.

in x vom Grad ν sind, ist für die Unabhängigkeit notwendig und hinreichend, zu zeigen, daß der Koeffizient der höchsten Potenz (also von x^ν) nicht verschwindet. Wir zeigen dies zunächst für die Wand- und Deckelpolynome. Es ist nach (19)

$$W_\nu(x) = \sum_{\mu=0}^{\nu} W_{\nu\mu}\, x^\mu (1-x)^{\nu-\mu} = A_\nu x^\nu + P_{\nu-1}(x),$$

wobei $P_{\nu-1}(x)$ ein Polynom $\nu-1$ Grades bedeutet und

$$A_\nu = \sum_{\mu=0}^{\nu} W_{\nu\mu}(-1)^{\nu-\mu} \tag{58}$$

der Koeffizient von x^ν ist.

Aus (18) ergibt sich bei Ausführung der dort angedeuteten Integration durch eine einfache Umformung

$$W_{\nu\mu} = \frac{1\cdot 3\ldots(2\nu-1)}{2\cdot 4\ldots(2\nu+2)} \cdot \frac{\nu(\nu-1)\ldots(\nu-\mu+1)\cdot 1\cdot 3\ldots(2\mu+1)}{2\cdot 4\ldots 2\mu\cdot \mu!}.$$

Daraus folgt

$$A_\nu = (-1)^\nu \cdot \frac{1\cdot 3\ldots(2\nu-1)}{2\cdot 4\ldots(2\nu+2)} \sum_{\mu=0}^{\nu} \frac{(-\nu)(-\nu+1)\ldots(-\nu+\mu-1)\cdot \frac{3}{2}\ldots(\frac{3}{2}+\mu-1)}{\mu!^2}. \tag{59}$$

Die Summe ist aber identisch mit der hypergeometrischen Reihe

$$F(\alpha,\beta,\gamma,x) = 1 + \frac{\alpha\cdot\beta}{1\cdot\gamma}x + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{1\cdot 2\cdot\gamma\cdot(\gamma+1)}x^2 + \cdots$$

für $\alpha = -\nu$, $\beta = {}^3/_2$, $\gamma = 1$, $x = 1$ also ist

$$A_\nu = (-1)^\nu \cdot \frac{1\cdot 3\ldots(2\nu-1)}{2\cdot 4\ldots(2\nu+2)} \cdot F(-\nu, \tfrac{3}{2}, 1; x=1).$$

Nun ist[1])

$$F(\alpha,\beta,\gamma,1) = \frac{\Gamma(\gamma)\,\Gamma(\gamma-\alpha-\beta)}{\Gamma(\gamma-\alpha)\,\Gamma(\gamma-\beta)},$$

oder

$$F(-\nu, \tfrac{3}{2}, 1, 1) = \frac{-\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{3}{2}\cdots\frac{2\nu-3}{2}}{\nu!^2},$$

und da keiner der Faktoren für ganzzahliges $\nu > 0$ verschwindet

$$A_\nu = (-1)^{\nu+1}\cdot\frac{1\cdot 3\ldots(2\nu-1)}{(\nu+1)!}\cdot\frac{1\cdot 3\ldots(2\nu-3)}{\nu!} \neq 0, \tag{60}$$

was zu beweisen war.

---

[1]) Vgl. z. B. C. Jordan, Cours d'Analyse I, S. 154ff.

Für die Deckelpolynome findet man auf ähnlichem Wege

$$D_\nu(x) = B_\nu x^\nu + F_{\nu-1}(x)$$

mit

$$B_\nu = \frac{(-1)^\nu}{(2\nu-1)(2\nu+2)} \cdot \frac{(-1)\cdot 1\cdot 3\ldots(2\nu-1)}{2\cdot 4\ldots 2\nu} \neq 0. \tag{61}$$

Aus der Tatsache, daß die $D_\nu(x)$ und ebenso die $W_\nu(x)$ untereinander linear unabhängig sind, folgt noch nicht, daß die Ausdrücke $W_\nu(x) + \frac{r}{l} D_\nu(x)$ für $\nu = 0, 1, \ldots$ linear unabhängig sind. Ein Beispiel für eine derartige Entartung ist das auf S. 378 erwähnte kubische Zählrohr $\left(\frac{r}{l} = \frac{1}{2}\right)$. Es war $W_1(x) + \frac{1}{2} D_1(x) \equiv$ const linear abhängig von $W_0(x) + \frac{1}{2} D_0(x) \equiv$ const. Derartige Fälle sind aber bedeutungslos, da man etwa nach der Methode der Zählrohrinvarianten [1]) durch den Vergleich von Messungen mit verschieden dimensionierten Zählrohren den Beitrag der Deckel- und Wandflächen trennen kann.

Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse für die $k_\nu(p)$ bei Koinzidenzen. Wir beweisen für diesen Fall, daß bei festem y ($y = 1$) der Koeffizient von x^ν für $\nu = 0, 1, \ldots$ nicht verschwindet. Es ist nach (27) und (28)

$$\left.\begin{aligned} k_\nu(x, 1) &= \sum_{\mu=0}^{\nu} (1-x)^{\nu-\mu} x^\mu S_{\nu\mu 0}, \\ S_{\nu\mu 0} &= 4\binom{2\nu}{2\mu} \int_0^{\pi/2} \cos^{2\mu}\varepsilon \int_0^{\pi/2} \sin^{2\nu-2\mu}\psi \cos^{2\mu+1}\psi\, s(\varepsilon,\psi)\, \mathrm{d}\varepsilon\, \mathrm{d}\psi. \end{aligned}\right\} \tag{62}$$

Der Einfachheit halber setzen wir voraus, daß sich die Empfindlichkeit in folgender Form darstellen läßt:

$$s(\varepsilon, \psi) = \sigma(\varepsilon) \cos\psi, \tag{63}$$

$$\left.\begin{aligned} &\sigma(\varepsilon) > 0 \\ &\frac{\mathrm{d}\sigma(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon} < 0 \end{aligned}\right\} \text{für } 0 \leqq \varepsilon < \varepsilon_0, \quad \left.\begin{aligned} &\sigma(\varepsilon) = 0 \\ &\frac{\mathrm{d}\sigma(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon} = 0 \end{aligned}\right\} \frac{\pi}{2} \geqq \varepsilon > \varepsilon_0.$$

(Tatsächlich ist für lange Rohre näherungsweise (vgl. IV)

$$\sigma(\varepsilon) = 1 - \frac{|\sin\varepsilon|}{\sin\varepsilon_0} \text{ für } |\varepsilon| \geqq \varepsilon_0.)$$

Der Koeffizient von x^ν wird

$$C_\nu = \Sigma(-1)^{\nu-\mu} S_{\nu\mu 0},$$

[1]) L. Jánossy, ZS. f. Phys. **88**, 372, 1934.

aus (62) und (63) ergibt sich

$$S_{\nu\mu 0} = \frac{1\cdot 3\ldots(2\mu+1)\cdot 1\cdot 3\ldots(2\nu-2\mu-1)}{2\cdot 4\ldots(2\nu+2)}\binom{2\nu}{2\mu}\int_0^{\pi/2}\cos^{2\mu}\varepsilon\,\sigma(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon.$$

Durch partielle Integration erhält man

$$\int_0^{\pi/2}\cos^{2\mu}\varepsilon\,\sigma(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon = -\int_0^{\pi/2}\frac{\mathrm{d}\sigma(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon}\left(\int_0^{\varepsilon}\cos^{2\mu}\varepsilon\,\mathrm{d}\varepsilon\right)\mathrm{d}\varepsilon$$

und daher

$$C_\nu = 4\int_0^{\pi/2} V(\varepsilon)\left(-\frac{\mathrm{d}\sigma(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)\mathrm{d}\varepsilon, \tag{64}$$

wobei die Abkürzung

$$V(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon}\sum_{\mu=0}^{\nu}(-1)^{\nu-\mu}\cdot\frac{1\cdot 3\ldots(2\mu+1)\cdot 1\cdot 3\ldots(2\nu-2\mu-1)}{2\cdot 4\ldots(2\nu+2)}\binom{2\nu}{2\mu}\cdot\cos^{2\mu}\varepsilon\,\mathrm{d}\varepsilon \tag{65}$$

verwendet wurde. Nach unserer Voraussetzung über $\sigma(\varepsilon)$ gibt es sicher ein endliches Intervall zwischen 0 und ε_0, in welchem der Wert des Differentialquotienten $-\frac{\mathrm{d}\sigma(\varepsilon)}{\mathrm{d}\varepsilon}$ größer als die nicht verschwindende positive Zahl a ist. Gelingt es uns zu zeigen, daß in demselben Gebiet der absolute Wert von $V(\varepsilon)$ größer ist als die positive Größe b und daß $V(\varepsilon)$ im Intervall $0 \leqq \varepsilon \leqq \varepsilon_0$ keinen Zeichenwechsel erleidet, so ist $C_\nu \neq 0$ bewiesen. Dies läßt sich auf folgende Weise zeigen. Mit Hilfe der Identität

$$\frac{1\cdot 3\ldots(2\mu+1)\cdot 1\cdot 3\ldots(2\nu-2\mu-1)}{2\cdot 4\ldots(2\nu+2)}\binom{2\nu}{2\mu} = \frac{1\cdot 3\ldots(2\nu-1)}{2\cdot 4\ldots(2\nu+2)}(2\mu+1)\binom{\nu}{\mu}$$

kann man die Summe aus (65) in folgenden geschlossenen Ausdruck umformen:

$$\sum_{\mu=0}^{\nu}(-1)^{\nu-\mu}\cdot\frac{1\cdot 3\ldots(2\mu+1)\cdot 1\cdot 3\ldots(2\nu-2\mu-1)}{2\cdot 4\ldots(2\nu+2)}\binom{2\nu}{2\mu}\cos^{2\mu}\varepsilon$$
$$= (-1)^\nu\cdot\frac{1\cdot 3\ldots(2\nu-1)}{2\cdot 4\ldots(2\nu+2)}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u}\left((1-u^2)^\nu u\right)\Big|_{u=\cos\varepsilon}.$$

Dies in (65) eingesetzt, ergibt durch nochmalige partielle Integration

$$(-1)^\nu\cdot\frac{2\cdot 4\ldots(2\nu+2)}{1\cdot 3\ldots(2\nu-1)}V(\varepsilon) = \int_{\cos\varepsilon}^{1}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}u}\left((1-u^2)^\nu u\right)\frac{\mathrm{d}u}{\sqrt{1-u^2}}$$
$$= -\left(\sin^{2\nu-1}\varepsilon\cos\varepsilon + \int_0^{\varepsilon}\cos^2\varepsilon\sin^{2\nu-2}\varepsilon\,\mathrm{d}\varepsilon\right)^{1}).$$

[1]) Die Gleichung ist nur für $\nu > 0$ richtig, das ist aber für die Beweisführung unwesentlich, da $C_0 > 0$ selbstverständlich erfüllt ist.

Da der Integrand im letzten Integral stets positiv ist, der Ausdruck vor dem Integral für $\varepsilon = 0$ verschwindet, sonst aber positive Werte annimmt, gibt es für $\nu = 1, 2, \ldots$ sicherlich das weiter oben geforderte Intervall, in dem $V(\varepsilon)$ größer als eine nicht verschwindende Konstante b ist. Zeichenwechsel erleidet V offenbar im ganzen Intervall $0 < \varepsilon \leqq \pi/2$ nicht. Damit ist die lineare Unabhängigkeit der $k_\nu(x, 1)$ gezeigt. Ähnliche Beweise lassen sich für veränderliches y und festes x führen. (Ausgenommen $x = 0$ und y veränderlich; dieser Fall entspricht einer Drehung der Koinzidenzanordnung um die Vertikale, bei der nach unserer Voraussetzung der azimutalen Symmetrie der Strahlung überhaupt keine Zählrohreffekte auftreten und daher alle $k(0, y) = \text{const}$ sind, wie man sich auch etwa aus (27) überzeugt.

Die Diskussion der Eindeutigkeit der Lösungen der Integralgleichung (1) läuft hinaus auf die Frage, ob die homogene Gleichung

$$\int_{\mathfrak{s}} R(\mathfrak{s})\, S(\mathfrak{s}, p)\, \mathrm{d}\omega = 0 \tag{66}$$

Lösungen außer der identisch verschwindenden hat. Die Diskussion der Integralgleichungen von dieser Art stößt mathematisch auf Schwierigkeiten, die darauf zurückzuführen sind, daß solange der Kern der Integralgleichung stetig und differenzierbar ist, durch den Ausdruck (1) die Mannigfaltigkeit der integrierbaren Funktionen auf eine Teilmannigfaltigkeit von differenzierbaren Funktionen abgebildet wird und daher die Abbildung nicht eindeutig umkehrbar erfolgt[1]).

So wird z. B. eine beschränkte Funktion, die abgesehen von abzählbaren singulären Punkten überall verschwindet, die Gleichung (66) jedenfalls befriedigen.

Um eindeutige Lösungen zu erhalten, muß man daher einschränkende Voraussetzungen über die Lösungen $R(\vartheta)$ machen. Um sehr komplizierten rein mathematischen Untersuchungen, die zum großen Teil noch gar nicht durchgeführt sind, aus dem Wege zu gehen, beschränken wir uns auf Lösungen $R(\vartheta)$, die Polynome mit beschränktem Grad in $\cos^2\vartheta$ sind. Unter dieser Einschränkung ergibt sich die Eindeutigkeit aus der linearen Unabhängigkeit der $k_\nu(p)$[2]). Ist nämlich

$$R_n(\vartheta) = a_0 + a_1 \cos^2\vartheta + \ldots + a_n \cos^{2n}\vartheta \text{ mit } a_n \neq 0,$$

so ist der Wert des Integrals (1)

$$2\,r\,l\left\{a_0 k_0(x, y) + a_1 k_1(x, y) + \ldots + a_n k_n(x, y)\right\}$$

---

[1]) Vgl. z. B. R. Courant u. D. Hilbert, Methoden der mathem. Physik. I, S. 135. — [2]) Vgl. Bemerkung S. 394, Zeilen 9 bis 13.

sicher nicht identisch gleich Null, da die n-te Potenz von x nur im letzten Glied der Summe vorkommt und dort für $y = 1$ den nichtverschwindenden Koeffizienten $a_n C_n$ hat.

Physikalisch ist die Beschränkung auf Polynome für $R(\vartheta)$ bedeutungslos. Man überzeugt sich leicht, daß die Richtungsverteilung gar nicht scharf genug definiert ist, um unterscheiden zu können, zwischen einerseits einer Verteilung, die durch eine beliebige Funktion $R(\vartheta)$ abgebildet wird, und andererseits einer Verteilung, die durch das Polynom $R_n(\vartheta)$, das eine hinreichend gute Approximation von $R(\vartheta)$ ist, dargestellt wird. Die Richtungsverteilung ist definiert als die Zahl der pro Zeiteinheit aus einem Bündel mit dem Öffnungswinkel Eins auf die Flächeneinheit einfallenden Korpuskeln. Die Intensität in einer Richtung kann daher prinzipiell nur durch räumliche und zeitliche Mittelbildung über endliche Bereiche erfolgen. Von der Funktion $R_n(\vartheta)$, durch die man die Richtungsverteilung angibt, kann daher nur gefordert werden, daß sie in bestimmten endlichen Bereichen im Mittel mit der mittleren Häufigkeit der entsprechenden Korpuskeln übereinstimmt. Ein Polynom $R_n(\vartheta)$ vom Grad n kann diese Forderung für n Bereiche jedenfalls erfüllen.

Mathematisch drückt sich dies in unsern Rechnungen etwa auf folgende Weise aus. Wie bereits erwähnt, läßt sich jede vorgegebene stetige Funktion durch Polynome derart approximieren, daß

$$\int_0^{\pi/2} [R(\vartheta) - R_n(\vartheta)]^2 \sin\vartheta \, \mathrm{d}\vartheta \leqq \varepsilon$$

wird, wobei für hinreichend großes n das ε beliebig klein gewählt werden kann. Die Differenz $\Delta K(p)$ der Zählrohreffekte, die durch die Richtungsverteilungen $R(\vartheta)$ bzw. $R_n(\vartheta)$ hervorgerufen werden, ergibt

$$\Delta K(p) = \int_{\mathfrak{s}} [R(\vartheta) - R_n(\vartheta)] S(\mathfrak{s}, p) \, \mathrm{d}\omega$$

und nach der Schwarzschen Ungleichung

$$|\Delta K(p)| \leqq \frac{\varepsilon}{2\pi} \sqrt{\int_{\mathfrak{s}} (S(\mathfrak{s}, p))^2 \, \mathrm{d}\omega} \leqq \frac{\varepsilon}{2\pi} \cdot 2rl,$$

d. h. bei hinreichend großem n wird der Unterschied beliebig klein und fällt daher in die durch die statistischen Schwankungen der Strahlung bedingte Meßfehlergrenze.

Trotz dieser Überlegungen bleibt es unbefriedigend, daß wir die Eindeutigkeit nur für eine engbegrenzte Klasse von Funktionen zeigen können; so läßt sich z. B. nicht mehr zeigen (und ist in dieser Allgemeinheit wohl

auch nicht richtig), daß für entsprechende Folgen von Polynomen $K_n(p) \rightleftarrows R_n(\vartheta)$ aus $\lim K_n(p) = 0$ auch $\lim_{n=\infty} R_n(\vartheta) = 0$ folgt, wenn beim Grenzübergang der höchste Exponent von x unbeschränkt wächst.

Praktisch ist noch folgender Umstand von Bedeutung. Aus der linearen Unabhängigkeit der $k_\nu(x, y)$ für festes y (z. B. $y = 1$) folgt, daß die Abbildung $K(p) \rightleftarrows R(\vartheta)$ (K, R Polynome) eindeutig und umkehrbar ist. Dies ist aber nicht mehr der Fall für x und gleichzeitig y veränderlich. In diesem allgemeineren Fall entspricht zwar jedem Polynom $K_n(x, y)$ *nur* ein Polynom $R_n(\vartheta)$, aber möglicherweise überhaupt keines. Ist nämlich $K_n(x, y) = \sum_{i,k \leqq n} a_{ik} x^i y^k$ ein Polynom n-ten Grades in x und y, so sind zwischen den $(n+1) \cdot (n+2)/2$ Koeffizienten a_{ik} nur $n+1$ unabhängige, wenn es ein entsprechendes Polynom $R_n(\vartheta)$ geben soll. Das bedeutet, die Richtungsverteilung $R(\vartheta)$ ist aus dem Verlauf von $K(x, y = 1)$ (dem sog. α-Effekt) schon bestimmt. Aus der so bestimmten Richtungsverteilung kann man aber bereits alle übrigen Effekte, also den gesamten Verlauf von $K(x, y)$ bestimmen und kann daher diese Effekte nicht mehr willkürlich vorgeben.

Bei der Auswertung von Meßreihen wird man natürlich nicht die Richtungsverteilung aus einem Effekt allein bestimmen, sondern sofort die Verteilung, die alle gemessenen Effekte gleichzeitig möglichst genau reproduziert, berechnen (vgl. V). Diese mathematische Überbestimmtheit ergibt so eine willkommene Kontrolle des Verfahrens.

VII. Anwendungen der Koinzidenztheorie und Zusammenfassung.

Es seien einige wichtige Probleme zusammengestellt, deren exakte Lösung die Kenntnis der Richtungsverteilung erfordert und mit Hilfe der Koinzidenztheorie gelöst werden können.

Es sei aus Koinzidenzen der Zählrohreffekt $K(p)$ und daraus (vgl. V) die Richtungsverteilung

$$R(\vartheta) = a_0 + a_1 \cos^2 \vartheta + \ldots + a_n \cos^{2n} \vartheta$$

bestimmt. $N(x)$ sei die beim vertikalen Zählrohreffekt eines vorgegebenen Zählrohres gemessene systematische Stoßzahl. Aus $N(x)$ berechnet sich ganz analog zu V die Richtungsverteilung der für ein einzelnes Rohr wirksamen Strahlen. [Rechnerisch ist der einzige Unterschied, daß man die $k_\nu(p)$ durch $\pi^2 \left(W_\nu(x) + \frac{r}{l} D_\nu(x) \right)$ ersetzen muß.] Wir bezeichnen diese Verteilung mit

$$R'(\vartheta) = A_0 + A_1 \cos^2 \vartheta + \ldots + A_n \cos^{2n} \vartheta.$$

1. Zunächst läßt sich die absolute Strahlungsintensität in einer vorgegebenen Richtung angeben. So folgt etwa aus (57) für die Vertikal- und Horizontalintensität der Strahlung (in Koinzidenzen · $cm^{-2} \cdot sec^{-1}$)

$$R(0^0) = 491 \cdot 10^{-5}, \quad R(90) = 20{,}2 \cdot 10^{-5}.$$

Weniger trivial ist die Bestimmung der gesamten aus allen Richtungen eine Kugel mit dem Querschnitt 1 durchsetzenden Strahlungsintensität. Sie ergibt sich für koinzidierende Strahlen zu

$$K = \int_{\mathfrak{s}} R(\mathfrak{s})\,\mathrm{d}\omega = \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi/2} R(\vartheta)\sin\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta = 2\pi\left(a_0 + \frac{a_1}{3} + \cdots + \frac{a_n}{2n+1}\right). \quad (67)$$

Dagegen erhält man für die eine horizontale Flächeneinheit durchsetzende koinzidierende Strahlung

$$\overline{K} = \int_{\mathfrak{s}} R(\mathfrak{s})\cos(\mathfrak{v},\mathfrak{s})\,\mathrm{d}\omega = \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi/2} R(\vartheta)\sin\vartheta\cos\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta$$

$$= \pi\left(a_0 + \frac{a_1}{2} + \cdots + \frac{a_n}{n+1}\right). \quad (68)$$

Gleichung (68) ist ein Spezialfall der Bestimmung der koinzidierenden Strahlungsintensität $\overline{K}_\alpha$ durch eine Flächeneinheit, deren Normale $\mathfrak{n}$ gegen die Vertikale $\mathfrak{v}$ um α geneigt ist. $\overline{K}_\alpha$ ist einfach die Zahl der Strahlen, die ein entartetes Zählrohr mit der Länge $l = 0$ und $r^2\pi = 1$ durchsetzen[1])

$$\overline{K}_\alpha = 2\pi\left(a_0 D_0(x) + \cdots + a_n D_n(x)\right) \text{ mit } x = \sin^2\alpha. \quad (69)$$

Es ergibt die Berechnung einiger numerischer Werte der Größen aus (67), (68) und (69) mit den Zahlen aus (57)[2]):

Näherung:	0	1	2
$10^5 K$	101	108	108
$10^5 \overline{K}$	50,3	78,4	78,3
$10^5 \overline{K}_{30^0}$	50,3	69,4	69,4

Wie man sieht, unterscheiden sich die erste und die zweite Näherung praktisch nicht mehr.

2. Nicht alle Strahlen, auf die ein einzelnes Zählrohr anspricht, vermögen auch Koinzidenzen zu erzeugen. Die Größe $\mathfrak{G}$, die das Verhältnis

[1]) Vgl. L. Tuwim, Berl. Ber. 1931, S. 91. — [2]) Die erste Bestimmung von $\overline{K}$ stammt von Bothe und Kolhörster, vgl. ZS. f. Phys. 56, 751, 1929.

der koinzidierenden Strahlen zu allen Strahlen angibt, ist die spezifische Koinzidenzfähigkeit. Sie wurde von Kolhörster und Tuwim[1]) nach der von Tuwim aufgestellten Näherungsformel

$$\mathfrak{G} = \frac{K_{\alpha 0} + 2K_{\alpha 45} + K_{\alpha 90}}{N_\alpha}$$

bestimmt. Neben experimentellen Unbequemlichkeiten hat die Tuwimsche Formel den Nachteil, daß sie nur die spezifische Koinzidenzfähigkeit eines nicht genau definierten Strahlenbündels zu bestimmen gestattet. Experimentell bequemer zu handhabende Formeln mit einfachem physikalischen Inhalt erhält man aus der neuen Koinzidenztheorie: Die spezifische Koinzidenzfähigkeit der Strahlen, die aus einer um ϑ gegen $\mathfrak{v}$ geneigten Richtung einfallen, ist das Verhältnis der Intensität aller Strahlen zu den koinzidierenden in dieser Richtung. In unserer Schreibweise

$$\mathfrak{G}(\vartheta) = \frac{R(\vartheta)}{R'(\vartheta)} = \frac{a_0 + a_1 \cos^2\vartheta + \cdots + a_n \cos^{2n}\vartheta}{A_0 + A_1 \cos^2\vartheta + \cdots + A_n \cos^{2n}\vartheta}. \tag{70}$$

Es lassen sich auch bestimmte Mittelwerte von $\mathfrak{G}$ direkt angeben. So hat man analog zu (67), (68) und (69), falls man für Einzelstöße N statt K setzt:

$$\mathfrak{G} = \frac{K}{N} = \frac{a_0 + \frac{a_1}{3} + \cdots + \frac{a_n}{2n+1}}{A_0 + \frac{A_1}{3} + \cdots + \frac{A_n}{2n+1}} \tag{71}$$

für die spezifische Koinzidenzfähigkeit gleichmäßig über alle Richtungen gemittelt, ferner

$$\bar{\mathfrak{G}} = \frac{\overline{K}}{\overline{N}} = \frac{a_0 + \frac{a_1}{2} + \cdots + \frac{a_n}{n+1}}{A_0 + \frac{A_1}{2} + \cdots + \frac{A_n}{n+1}} \tag{72}$$

für die mittlere Koinzidenzfähigkeit der Strahlung, die ein horizontales Flächenelement durchsetzt. Und endlich

$$\bar{\mathfrak{G}}_\alpha = \frac{\overline{K}_\alpha}{\overline{N}_\alpha} = \frac{a_0 D_0(x) + a_1 D_1(x) + \cdots + a_n D_n(x)}{A_0 D_0(x) + A_1 D_1(x) + \cdots + A_n D_n(x)} \tag{73}$$

$$\text{mit } x = \sin^2\alpha$$

[1]) W. Kolhörster u. P. Tuwim, Naturwissensch. **29**, 657, 1932; ZS. f. Phys. **86**, 530, 1933.

für die mittlere Koinzidenzfähigkeit der Strahlung, welche ein Flächenstück durchsetzt, dessen Normale $\mathfrak{n}$ gegen $\mathfrak{v}$ um α geneigt ist. Gleichung (72) ist wieder ein Spezialfall von (73), es ist ja $\overline{\mathfrak{G}} = \overline{\mathfrak{G}}_0$.

Die Gleichungen (70), (71), (72) und (73) ermöglichen eine exakte Bestimmung der spezifischen Koinzidenzfähigkeit und ihrer Abhängigkeit von der Einfallsrichtung, die durchgeführt werden soll.

Setzt man umgekehrt die spezifische Koinzidenzfähigkeit als bekannt voraus, so kann man aus der bekannten Richtungsverteilung der koinzidierenden Strahlen die Stoßzahlen eines einzelnen Zählrohres bestimmen. Setzen wir zu diesem Zwecke nach Kolhörster und Tuwim (l. c.) für freie Luft im Mittel über die Einfallsrichtungen

$$\mathfrak{G} = 0{,}55,$$

so ergibt sich unter der vereinfachenden Voraussetzung, daß $\mathfrak{G}$ von der Einfallsrichtung nicht abhängt, nach (20)

$$N(x) = \frac{2rl\pi^2}{\mathfrak{G}}\left(a_0\left[W_0(x) + \frac{r}{l}D_0(x)\right] + \cdots\right)$$

und mit den Werten aus (57) für $2rl = 216\ \mathrm{cm}^2$, $r/l = 0{,}0533$

$$N(0) = 172\ \text{Stöße/min}, \qquad N(1) = 232\ \text{Stöße/min}$$

für freie Luft. Diese Werte stimmen mit der Beobachtung zufriedenstellend überein[1]).

3. Die Bestimmung der spezifischen Ionisation[2]) erfordert ähnlich der Koinzidenzfähigkeit die Kenntnis der Richtungsverteilung[3]).

Wie an anderer Stelle bereits ausgeführt, ist der pro Zeiteinheit in einem geschlossenen Gefäß V zurückgelegte Strahlenweg

$$S = V \cdot N$$

und der Wert der spezifischen Ionisation

$$k = \frac{J}{N}, \tag{74}$$

---

[1]) Vgl. z. B. W. Kolhörster, Berl. Ber. 1932, S. 39. — [2]) Unter spezifischer Ionisation verstehen wir, wie üblich, die Zahl der pro Bahnzentimeter *direkt* und *indirekt* erzeugten Ionen. Vgl. z. B. Handb. d. Phys. XXIV, 51, Berlin 1930. — [3]) Bestimmung der spez. Ionisation vgl. z. B.: W. Kolhörster u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **73**, 130, 1931; **81**, 435, 1933; Th. H. Johnson, Journ. Franklin Inst. **214**, 665, 1932; D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. **54**, 686, 1929; Gordon L. Locher, Phys. Rev. (2) **39**, 883, 1932; W. G. F. Swann, Phys. Rev. (2) **44**, 961, 1933.

wenn J die Zahl der pro cm³ und sec von der Höhenstrahlung erzeugten Ionenpaare bedeutet. Die Größe N bestimmt man entweder aus dem vertikalen Zählrohreffekt als

$$N = 2\pi\left(A_0 + \frac{A_1}{3} + \cdots + \frac{A_n}{2n+1}\right) \tag{75}$$

oder aus (72), falls $\mathfrak{G}$ bereits bekannt ist.

Wie man aus obigen Beispielen sieht, gelingt es mit Hilfe der neuen Koinzidenztheorie, trotz der Inhomogenität der Strahlung und ohne Verwendung von Panzern die Bestimmung von einfach definierten Größen auf die Bestimmung von Einzelstößen und Koinzidenzen zurückzuführen.

Die Anregung zu dieser Arbeit gab Herr Prof. Dr. W. Kolhörster. Ich möchte ihm auch an dieser Stelle danken für seine Hilfe und das dauernde Interesse, das er am Fortgang der Arbeit nahm.

VIII. Anhang.

Tafel Ia. Werte der $W_{\nu\mu}$.

	$\mu=0$	1	2	3	4
$\nu=0$	0,5000	—	—	—	—
1	0,1250	0,1857	—	—	—
2	0,0625	0,1857	0,1172	—	—
3	0,0391	0,1758	0,2195	0,0854	—
4	0,0273	0,1641	0,3146	0,2392	0,0694

Tafel Ib. Werte der $D_{\nu\mu}$.

	$\mu=0$	1	2	3	4
$\nu=0$	0,5000	—	—	—	—
1	0,2500	0,1250	—	—	—
2	0,1667	0,2500	0,0625	—	—
3	0,1250	0,3125	0,2343	0,0359	—
4	0,1000	0,3500	0,4372	0,2187	0,0273

Die Wand- und Deckelpolynome sind definiert nach

$$\left.\begin{aligned} W_\nu(x) &= \Sigma W_{\nu\mu} x^\mu (1-x)^{\nu-\mu}, \\ D_\nu(x) &= \Sigma D_{\nu\mu} x^\mu (1-x)^{\nu-\mu}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Die charakteristischen Funktionen der G-Anordnung für $r/l = 0{,}0533$ ergeben sich aus Tafel II nach (27):

$$k_\nu(x,y) = \sum_{u=0}^{\nu} \sum_{o=0}^{\mu} x^\mu (1-x)^{\nu-\mu} y^{\mu-o} (1-y)^o S_{\nu u o}.$$

Tafel II. Werte der $S^{\bullet}_{\nu\mu\sigma}\, T^{(1)}_{\nu\mu\sigma}\, T^{(2)}_{\nu\mu\sigma}$ und für $r/l = 0{,}0533$ der $S_{\nu\mu\sigma}$. $\nu = 0, 1, 2, 3, 4$ für die G-Anordnung.

	μ	σ	$S^{\bullet}_{\nu\mu\sigma}$	$T^{(1)}_{\nu\mu\sigma}$	$T^{(2)}_{\nu\mu\sigma}$	$S_{\nu\mu\sigma}$
$\nu = 0$	0	0	1,276 608	0,766 044	0,812 716	1,203 84
$\nu = 1$	0	0	0,319 152	0,383 024	0,406 360	0,282 72
	1	0	0,855 212	0,345 560	0,362 964	0,822 28
		1	0,102 244	0,037 469	0,043 392	0,098 84
$\nu = 2$	0	0	0,159 576	0,255 348	0,270 904	0,135 32
	1	0	0,855 212	0,691 124	0,725 928	0,789 24
		1	0,102 244	0,074 924	0,086 788	0,095 40
	2	0	0,648 604	0,211 260	0,220 220	0,628 36
		1	0.384 448	0,114 672	0,130 532	0,373 92
		2	0,021 128	0,005 860	0,007 172	0,020 60
$\nu = 3$	0	0	0,099 736	0,191 512	0,203 180	0,081 56
	1	0	0,801 764	0,863 904	0,907 408	0,719 36
		1	0,095 852	0,093 656	0,108 484	0,087 32
	2	0	1,216 132	0,792 232	0,825 828	1,140 24
		1	0,720 840	0,430 020	0,489 492	0,681 40
		2	0,039 612	0,021 984	0,026 900	0,037 64
	3	0	0,523 956	0,147 128	0,152 472	0,509 80
		1	0,654 148	0,169 792	0,190 372	0,638 44
		2	0,186 832	0,045 216	0,054 360	0,182 84
		3	0,006 032	0,001 380	0,001 756	0,005 96
$\nu = 4$	0	0	0,069 816	0,153 208	0,162 544	0,055 24
	1	0	0,748 312	0,967 568	1,016 300	0,656 08
		1	0,089 464	0,104 892	0,121 500	0,079 96
	2	0	1,702 584	1,478 836	1,541 544	1,561 08
		1	1,008 936	0,802 704	0,913 720	0,935 56
		2	0,055 460	0,041 036	0,050 212	0,051 88
	3	0	1,466 968	0,823 912	0,853 852	1,387 84
		1	1,831 612	0,950 840	1,066 092	1,743 68
		2	0,523 128	0,253 220	0,304 488	0,500 60
		3	0,016 888	0,007 740	0,009 828	0,016 20
	4	0	0,440 096	0,110 356	0,113 848	0,429 48
		1	0,880 076	0,205 688	0,227 668	0,860 96
		2	0,547 228	0,119 672	0,141 564	0,536 48
		3	0,094 984	0,019 656	0,024 572	0,093 32
		4	0,002 036	0,000 404	0,000 528	0,002 04

Die Bestimmung der Richtungsverteilung aus Koinzidenzen $K(x, y)$ einer G-Anordnung mit $r/l = 0{,}0533$ läuft hinaus auf die Lösung des Gleichungssystems (55) mit den Koeffizienten berechnet nach den Tafeln IIIa bis IIIe nach (56):

$$K_{\alpha\beta} = \sum_{ik} k_\alpha(x_i\, y_k)\, k_\beta(x_i\, y_k), \qquad K_\alpha = \frac{1}{2\,r\,l} \sum_{ik} k_\alpha(x_i\, y_k)\, K(x_i\, y_k).$$

Tafel III. Werte der $k_\nu(x, y)$ für 25 Wertepaare $x_i\, y_k$.

a) $\nu = 0$, $k_0(x, y) = 1{,}203\,84$.

b) $\nu = 1$, $k_1(x, y)$.

	$x=0$	$1/4$	$1/2$	$3/4$	1
$y=0$	0,282 76	0,236 80	0,190 80	0,144 84	0,098 84
$1/4$	0,282 76	0,282 00	0,281 20	0,280 44	0,279 68
$1/2$	0,282 76	0,327 20	0,371 68	0,416 12	0,460 56
$3/4$	0,282 76	0,372 44	0,462 08	0,551 76	0,641 40
1	0,282 76	0,417 64	0,552 52	0,687 36	0,822 24

c) $\nu = 2$, $k_2(x, y)$.

	$x=0$	$1/4$	$1/2$	$3/4$	1
$y=0$	0,135 32	0,095 32	0,062 84	0,037 96	0,020 60
$1/4$	0,135 32	0,134 08	0,131 28	0,126 92	0,120 96
$1/2$	0,135 32	0,175 04	0,208 36	0,235 24	0,255 72
$3/4$	0,135 32	0,218 12	0,294 00	0,362 92	0,424 88
1	0,135 32	0,263 36	0,388 24	0,509 92	0,628 40

d) $\nu = 3$, $k_3(x, y)$.

	$x=0$	$1/4$	$1/2$	$3/4$	1
$y=0$	0,081 56	0,048 52	0,026 56	0,013 16	0,005 92
$1/4$	0,081 56	0,080 24	0,076 64	0,071 64	0,066 12
$1/2$	0,081 56	0,115 52	0,139 60	0,156 04	0,167 12
$3/4$	0,081 56	0,154 40	0,215 96	0,268 32	0,313 52
1	0,081 56	0,196 96	0,306 36	0,410 40	0,509 84

e) $\nu = 4$, $k_4(x, y)$.

	$x=0$	$1/4$	$1/2$	$3/4$	1
$y=0$	0,055 24	0,027 92	0,012 84	0,005 32	0,002 04
$1/4$	0,055 24	0,054 00	0,050 20	0,045 52	0,041 12
$1/2$	0,055 24	0,084 52	0,102 28	0,113 04	0,120 12
$3/4$	0,055 24	0,119 60	0,170 32	0,211 52	0,246 64
1	0,055 24	0,159 48	0,255 60	0,345 04	0,429 48

Die Radioaktivität des Samariums*).

Von **Rolf Hosemann** in Freiburg.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1936.)

Die radioaktiven Eigenschaften des Samariums wurden eingehend untersucht. In Teil I wird mitgeteilt, wie die Methode der Reichweitebestimmung verfeinert werden kann. In Teil II folgt auf Grund früherer Versuchsresultate die Angabe der von einem Gramm Samarium in der Sekunde emittierten α-Teilchen. Teil III löst mittels einer besonderen Methode unter Benutzung der Wilson-Kammer die Frage, welcher Natur die Samariumstrahlung ist. Und zwar werden die Spuren genau wie Spektrallinien mit zu ihnen parallel gestelltem Spalt photometriert, indem der Spalt über die Spur gleitet. Die so erhaltenen Schwärzungskurven lassen bei geeigneter Auswertung unter Berücksichtigung ihres durch Diffusion entstehenden Breiterwerdens streng zwischen α-Teilchen und Protonen entscheiden.

Teil I. Neue Bestimmung der Reichweite der von Samarium ausgesandten α-Strahlen.

Unseren im Frühjahr 1933 veröffentlichten Messungen[1]) folgten im nächsten Jahre eine ganze Reihe weiterer Untersuchungen über die Samariumstrahlung, unter denen teilweise erhebliche Unstimmigkeiten herrschten. Es war daher von Interesse, zu untersuchen, wieweit sich diese Diskrepanzen mit unseren Messungen vereinbaren ließen. Dazu war unser Fehlerbereich möglichst klein zu machen. Vor allem ließ die damals von uns veröffentlichte Reichweitenkurve eine ziemlich große Variation des Reichweitenwertes zu. In Fig. 1 sieht man deutlich, wie schlecht der durch die Reichweitenkurve definierte Reichweitenwert ist, wenn man ihn durch ihren Schnittpunkt mit der „natürlichen Zahl", die in diesem Falle der Abszisse nahezu parallel läuft, konstruieren will. Versuche, diese verschmierte Reichweitenkurve durch bessere geometrische Verhältnisse (Ausblenden) zu präzisieren, haben keinen Erfolg, da dann auch die Teilchenzahl nachläßt und somit ein steileres Abfallen der Kurve nicht erzielt werden kann. Wir gingen daher einen anderen Weg: Wir nahmen eine Reichweitenkurve einer sich möglichst ähnlich verhaltenden Strahlung auf, mit der wir also unseren Reichweitenapparat eichen konnten, da wir ihre Reichweite kannten. Somit waren wir imstande, die durch mangelnde geometrische Definiertheit entstehende Ungenauigkeit zu eliminieren.

*) Dissertation der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Albert Ludwig-Universität zu Freiburg.

[1]) G. v. Hevesy, M. Pahl, R. Hosemann, ZS. f. Phys. **83**, 43, 1933.

Verwendet wurde die in unserer damaligen Arbeit zitierte Zählapparatur, betrieben im Multiplikationsbereich, gezählt im Lautsprecher. Zur Eichung wurde eine Poloniumkurve aufgenommen. Wir schabten von einem Ag-Schnitzel mit einem Rasiermesser die im Poloniumchlorid aktivierte Schicht ab und mischten sie mit Bleisulfidpulver. Durch Vorschalten einer 15,5 μ Al-Folie wurde jede Poloniumspur um einen gewissen Betrag verkürzt derart, daß die nun hinter dem Aluminium austretenden Restreichweiten eine ähnliche statistische Verteilung in bezug auf Richtungsverteilung, Restreichweitenverteilung usw. hatten, wie die Samariumstrahlen. Des weiteren wurden zwei gleichgroße Pastillen von Sm- und Po-PbS-Mischung, letztere hinter 15,5 μ Al im Spitzenzähler verglichen. Durch Ändern des Po-Gehalts der PbS-Pastille konnten wir beide Präparate gleich aktiv machen. Es stand nun nichts mehr im Wege, die aus beiden gewonnenen Reichweitenkurven miteinander zu vergleichen, da sie unter ganz ähnlichen

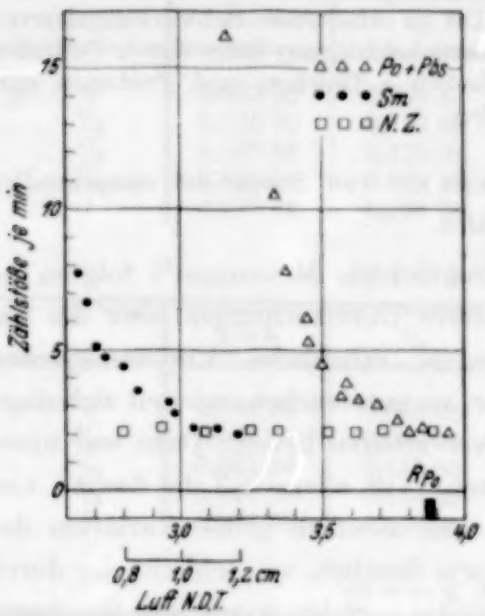


Fig. 1.

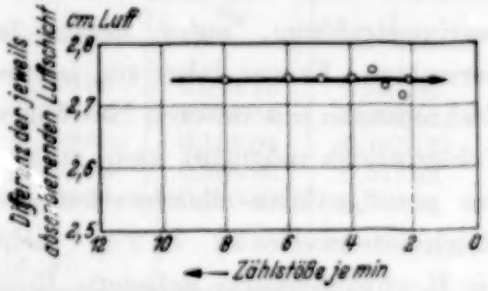


Fig. 2.

Fig. 1. Die Absorptionskurven von Samarium ●●● und einem Polonium-Bleisulfid-Pulver △△△ in Luft. Die Abszisse für die Sm-Kurve ist etwas erhöht und nach rechts gerückt, um beide Meßkurven besser miteinander vergleichen zu können. R_{Po} ist die bekannte Reichweite von Polonium, durch deren Einsetzen in die Absorptionskurve erst eine genaue Auswertung der Sm-Kurve erfolgen kann.

Fig. 2. Prüfung der Parallelität der in Fig. 1 gegebenen Absorptionskurven. Man sieht deutlich, wie ein Vergleichen bei höheren Teilchenzahlen viel genauere Resultate zeitigen muß als ein direktes Beobachten des Reichweitenendes. Als Differenz der beiden Reichweiten gibt diese Zeichnung den Wert 2,74 cm, somit ist die Reichweite von Samarium: 3,87 − 2,74 = 1,13 ± 0,02 cm Luft.

Bedingungen entstanden waren. Man sieht tatsächlich, daß sie einander sehr parallel sind, lediglich in der X-Achse gegeneinander verschoben (Fig. 1). Klar geht dies aus Fig. 2 hervor, wo als Abszisse die Nettozahl der Zählstöße pro Minute, als Ordinate die dazugehörige aus Fig. 1 abgelesene Differenz der Abszissen für die Sm- und Po-Reichweitenkurve aufgetragen

ist. Der sehr gut konstant bleibende Wert dieser Ordinate gibt an, um wieviel die Sm-Reichweite kürzer ist als die Po-Reichweite. Er erlaubt eine Bestimmung dieser Differenz bei größeren Stoßzahlen, wo die statistische Schwankung prozentual viel kleiner ist als in dem Gebiet dicht vor Reichweitenende. Dort ist das Bestimmen der Nettozahl eine langwierige, ungenaue Arbeit. Macht man aber von der Tatsache Gebrauch, daß beide Reichweitenkurven einander parallel sind, und bestimmt somit die Stoßzahl mehrere Millimeter vor dem Reichweitenende genau, so muß man ein bedeutend genaueres Resultat erhalten als bei den üblichen, auch von anderen Autoren benutzten Reichweitenschätzungen möglich ist.

Immerhin könnte man noch einwenden, daß die Versuchsbedingungen nicht vollkommen vergleichbar waren, da die eine (kürzere) Strahlung aus einer aktiven Schicht direkt kam, während die andere (längere) erst eine inaktive, lediglich absorbierende Schicht zu durchqueren hatte[1]). Wir geben deshalb, um eventuell aus solchen Gründen dazukommenden Korrektionen Rechenschaft zu tragen, eine um 100% größere Fehlergrenze an und finden:

$$R_{15\,\mathrm{Sm}} = 1{,}13 \pm 0{,}02\ \mathrm{cm}\ \text{Luft N.D.T.}$$

Teil II. Neue Bestimmung der Sm-*Halbwertszeit.*

Die in der Veröffentlichung vom Frühjahr 1933 angegebene Zahl der pro Sekunde und Gramm Samarium entsandten α-Teilchen (l. c.) bedarf einer Korrektur, wie im folgenden auseinandergesetzt wird: Der damals sehr genau bestimmte Wert der α-Teilchen, die eine 1 cm^2 große Oberfläche Samariumoxyd gesättigter Dicke emittiert, ist beizubehalten. Er beträgt 3,4 α-Teilchen $min^{-1}\,cm^{-2}$. Auch der Korrekturfaktor, der deshalb einzusetzen ist, weil infolge zur Flächennormale schiefer Flugbahn nicht alle in diesem Volumenelement einseitig ausgestrahlten α-Partikel wirklich aus der Oberfläche austreten können, bleibt bestehen. Er beträgt nach unseren damaligen Messungen 1,89. So werden also von einer gesättigt dicken, 1 cm^2 großen, vorher intensiv geglühten Sm_2O_3-Oberfläche $1{,}89 \cdot 3{,}4 = 6{,}43$ α-Teilchen pro Minute emittiert. Um von diesem Wert auf die Zahl der von einem Gramm Samarium entsandten Teilchen zu schließen, braucht man neben dem spezifischen Gewicht von Sm_2O_3 die Sättigungsdicke, das ist mit anderen Worten die Reichweite der Sm-Strahlung in Sm_2O_3, die in Luft 1,13 cm beträgt. Wir fanden damals hierfür den Wert 4,5 μ Sm_2O_3. Eine genauere Durchrechnung ergibt etwas anderes.

[1]) Vgl. dazu R. D. Evans, Phys. Rev. **45**, 29, 1934.

Wir gehen aus von der Marsdenschen Tabelle, die in Fig. 3 graphisch dargestellt ist[1]). Sie gibt die Äquivalentdicke von Aluminiumfolien bezogen auf Luft für verschiedene Stellen der α-Bahn. Um die Äquivalentdicke für $R = 1{,}13$ cm Luft in Al zu bekommen, hat man die ausgezogene Linie für die Strecke zwischen 1 und 2 cm Luft etwas zu verfeinern (punktierte Linie). Man findet $7{,}9 \pm 0{,}05$ μ als die Reichweite der Sm-Strahlung in Al.

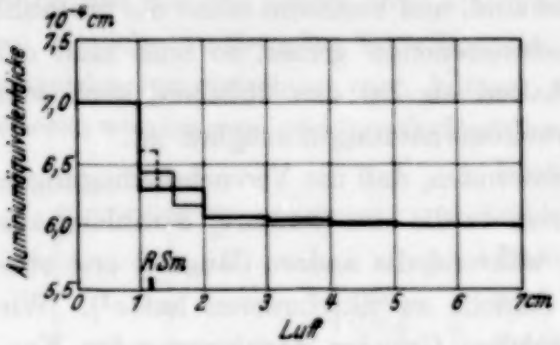


Fig. 3. Graphische Darstellung der Aluminium-Äquivalentdicken gegenüber Luft N.D.T. nach den Marsdenschen Tabellen (dicke Linie). Im vorletzten Zentimeter durch Extrapolation verfeinert (dünne und punktierte Linie). Ganz links ist das Reichweitenende!

Dieser Wert ist auf Sm_2O_3 als absorbierendes Medium zu übertragen. Das geschieht mit Hilfe des molekularen Bremsvermögens $\bar{S}$ von Sm_2O_3, das sich additiv aus dem atomaren Bremsvermögen von Sm und $\frac{1}{2}$ O_2 zusammensetzt. Während letzterer Wert genau bekannt ist, muß man ersteren extrapolieren aus dem atomaren Bremsvermögen von im periodischen System benachbarten Elementen. Das geschah nach der Formel von Rosenblum, die den funktionellen Zusammenhang von atomarem Bremsvermögen und Ordnungszahl am besten wiedergibt.

$$s = k Z (Z + 4)^{-1/2}.$$

Es ergibt sich für das atomare Bremsvermögen von Samarium:

$$\bar{s} = 3{,}2$$

und für die Äquivalentdicke von Sm_2O_3:

$$d = \frac{2}{5} \frac{d_0}{\bar{s}} \frac{A}{A_0} + \frac{3}{5} \frac{d_0}{s_0} \frac{A_1}{A_0},$$

wo A das Atomgewicht von Sm = 150 zu setzen ist, A_1 das Atomgewicht von Sauerstoff, A_0 das mittlere Atomgewicht der Luft = 14,6, d_0 die Äquivalentdicke von Luft = 1,18 mg/cm². Somit also:

$$d = 2{,}18 \text{ mg/cm}^2 = 2{,}95 \text{ μ } Sm_2O_3,$$

das spezifische Gewicht von $Sm_2O_3 = 7{,}2$ gesetzt.

Die eben gemachte Ausrechnung gilt für α-Strahlen, die mindestens 3 cm vor ihrem Reichweitenende untersucht werden. Für Aluminium findet man auf dieselbe Weise 6,0 μ in Übereinstimmung mit dem Marsdenschen Wert. Nehmen wir nun an, das molekulare Bremsvermögen $\bar{S}$ von

[1]) E. Marsden u. A. Richardson, Phil. Mag. (6) **25**, 184, 1913.

Sm_2O_3 nehme prozentual in demselben Maße ab wie das von Al. Untersuchungen, die in dieser Beziehung über verschiedene Absorbermaterialien angestellt wurden (Au, Ag, Cu, Al usw.), rechtfertigen diese Annahme[1]). Dann entsprechen den nach der Marsdenschen Tabelle gefundenen 7,9 μ Al 3,9 μ Sm_2O_3[1]).

Die Sättigungsdicke beträgt also für Sm_2O_3 3,9 μ und nicht, wie damals angegeben, 4,5 μ!

Da aus 3,9 μ Tiefe insgesamt 6,43 α-Teilchen pro Minute ausgesandt werden, emittiert 1 g Samariumoxyd 4590 Teilchen in der Minute, und 1 g Samarium sendet in der Sekunde 89 ± 5 α-Partikel aus. Diesen entspricht eine Halbwertszeit von $1{,}00 \pm 0{,}07 \cdot 10^{12}$ Jahren, vorausgesetzt, daß sämtliche Samariumisotope an der Radioaktivität gleichmäßig beteiligt sind.

Teil III. Untersuchung der Strahlenart des Samariums in der Wilson-Kammer.

Wir haben die von Samarium ausgesandte Strahlung auch mit Hilfe der Wilsonschen Nebelmethode untersucht. Während man in der Regel bestrebt ist, alle diffusen Bahnen zu beseitigen, da die scharfen Spuren leichter zu untersuchen sind[2]), kann man sich in unserem Falle eine solche Beschränkung wegen der Schwachheit des Strahlers nicht leisten. Spuren jeden Alters sind willkommen.

Daß man auch aus dem Auftreten von verwaschenen Spuren wichtige Schlüsse ziehen kann, zeigte vor kurzem Blackett[3]).

Auf seinen mit der Höhenstrahl-Koinzidenz-Wilson-Kammer aufgenommenen Bildern traten etwa 50 unscharfe Spuren auf, er identifizierte sie als α-Strahlen, die schon vor der Expansion in die Kammer kamen, führte zu ihrer Beschreibung den Begriff der „1000-Breite" ein und berechnete deren zeitliche Zunahme nach von Jaffé gegebenen Formeln. Unter „1000-Breite" versteht Blackett denjenigen Abstand von der Spurmitte, wo die Zahl der längs der Bahneinheit erzeugten Ionen auf 1000 gesunken ist. Er konnte feststellen, daß sich die in Frage stehenden Spuren vor der Expansion statistisch gleichmäßig über eine gewisse Zeitspanne verteilen.

Erklärt man mit Jaffé[4]) die Spurverbreiterung aus einer gewöhnlichen Diffusion der erzeugten Ionen in das sie umgebende (artfremde) Gas, so ist der so entstehende Ionenstrom

$$v = -D \operatorname{grad} n, \qquad (1)$$

[1]) R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 340, 1925. — [2]) C. T. R. Wilson, ebenda **85**, 285, 1911; **87**, 272, 1912. — [3]) P. H. S. Blackett, ebenda **146**, 281, 1934. — [4]) Siehe Handb. d. Phys. XIV, 23, 1927.

wo n die Ionenzahl im Raumelement, D der Diffusionskoeffizient ist. Ferner ist

$$-\operatorname{div} v = \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = D \triangle n - \alpha n^2, \tag{2}$$

wo α der Rekombinationskoeffizient ist. Das Prinzipielle der Lösungsmethode dieser partiellen Differentialgleichung durch Jaffé ist, daß für $t = 0$, wo die Ionen also gerade erzeugt werden, ihre Dichte um den sie erzeugenden α-Strahl nicht unendlich gesetzt wird, sondern sofort einer Gaußschen Verteilungskurve folgt. Geht das α-Teilchen in der Z-Richtung, so gilt um die Z-Achse Zylindersymmetrie:

$$n(r) = \frac{N_0}{\pi b^2} e^{-\frac{r^2}{b^2}} \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y \qquad \text{für } t = 0, \tag{3}$$

wo N_0 die pro cm Weglänge erzeugten Ionen sind und b die Konstante der Gaußschen Verteilungskurve ist, die man auch mittels des mittleren Abstandes r_0 der Ionen von ihrer Entstehungsgeraden ausdrücken kann durch Ausrechnen von:

$$r_0 N_0 = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} r\, n(r)\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y = \int_0^{2\pi}\int_0^{\infty} r^2 n(r)\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\varphi = N_0 b\sqrt{\pi},$$

indem man (3) unter das Integral setzt; das heißt also:

$$b = \frac{r_0}{\sqrt{\pi}}. \tag{4}$$

Jaffé findet unter Zugrundelegung dieser Anfangsbedingung (3) als Lösung der Gleichung (2)

$$\mathrm{d}x \cdot \mathrm{d}y \cdot n = \frac{1}{\pi(4D\tau + b^2)} \frac{N_0}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \ln\left[\frac{(4D\tau + b^2)}{b^2}\right]} \cdot e^{-\frac{r^2}{4D\tau + b^2}} \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y. \tag{5}$$

Photographieren wir eine solche Spur aus der y-Richtung, haben wir diesen Ausdruck noch über y von $-\infty$ bis $+\infty$ zu integrieren, um dadurch die Projektion der Spur auf die Platte zu erhalten. Es ergibt sich dann die auf jedem Punkt der Platte irgendwie wirksame Ionendichte $\bar{n}$ zu:

$$\bar{n} = \int_{-\infty}^{+\infty} n\,\mathrm{d}y = \frac{1}{\sqrt{\pi(4D\tau + b^2)}} \cdot \frac{N_0}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \ln\left[\frac{4D\tau + b^2}{b^2}\right]} e^{-\frac{x^2}{4D\tau + b^2}}. \tag{6}$$

Blackett geht von dieser Gleichung aus, indem er vereinfachend statt $(4D\tau + b^2)$ setzt $4D\tau'$, was für größere t, also unscharfe Spuren, genügend genau ist. Er kann außerhalb der „1000-Breite" sehr gut eine Gaußsche Verteilung der Ionendichte durch Auszählen der Tröpfchen feststellen.

Bei uns liegt das Problem komplizierter, denn wir wollen auch über die Ionendichte im Innern der Spur Aufschluß haben, da die Frage zu untersuchen ist, ob Samarium tatsächlich auch Protonen emittiert. Es wird im folgenden nämlich gezeigt, daß die Spurbreite unabhängig von der Ionenmenge pro Wegeinheit lediglich eine Funktion der Zeit ist. Feather und Nimmo[1]) zeigten 1928 durch Ausphotometrieren von α-Spuren mit zur Bahn quer gestelltem Photometerspalt an verschiedenen Stellen der Bahnen, daß dabei streng die Braggsche Kurve herauskam, daß also das von der Ionenwolke ausgestrahlte Streulicht selbst für sehr scharfe Spuren proportional der Ionendichte ist. Das zeigt, daß irgendeine Absorption des Streulichtes in der Nebelspur nicht zu fürchten ist, so daß jedes einzelne Tröpfchen in gleicher Weise auf die photographische Platte wirken kann, die Gesamtwirkung auf der Platte also direkt der Ionenmenge auf dem betrachteten Bahnstück proportional ist.

Sorgen wir zunächst durch nicht zu starkes Belichten der Platte dafür, daß die Schwärzung auch im Innern der Spur noch vom Photometer gut erfaßt werden kann, und nehmen wir nun eine Photometerkurve von der Bahn auf, indem wir sie wie eine Spektrallinie behandeln, so gibt uns das Integral der so erhaltenen Photometerkurve ein direktes Maß für die Ionenzahl in diesem Bahnabschnitt. Wir haben nur dafür Sorge zu tragen, daß wir uns im linearen Gebiet der Photometer-Eichkurve befinden. In Fig. 4 ist diese Eichkurve wiedergegeben. Als Abszisse sind die vom Spurabschnitt ausgestrahlten Lux · sec aufgetragen, als Ordinate der Photometerausschlag in Skalenteilen. Die Eichkurve wurde aufgestellt für den Aeropan-Film der Agfa, 8 min im Agfa 15-Normal-Entwickler bei 18° entwickelt. Das Photometer (Firma A. Krüss, Nr. 7332) wurde mit einem $^3/_{100}$ mm-Spalt so eingestellt, daß die absolute Schwärzung bei 77 Skalenteilen lag.

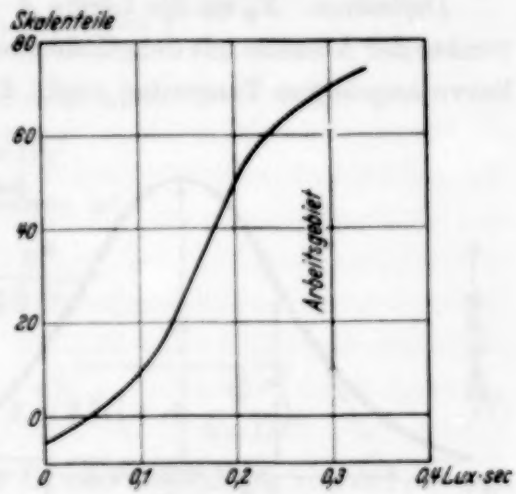


Fig. 4. Die Photometer-Eichkurve. Die Abszisse gibt die von der Nebelspur ausgestrahlte Lichtmenge, die Ordinate den Photometerausschlag, den der durch die Spur geschwärzte Film unter den im Text angegebenen Entwicklungsbedingungen hervorruft. Gradations- und Photometer-Charakteristik überlagern sich so glücklich, daß ein größeres lineares Arbeitsgebiet zustande kommt.

[1]) N. Feather u. R. D. Nimmo, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 139, 1928.

Wir hatten es vorher mit Hilfe eines Normal-Graukeiles von Eder-Hecht absolut geeicht. Um die Filmschwärzung in Lux · sec zu übertragen, hatten wir uns einer von Schmiescheck aufgestellten Gradationscharakteristik des Aeropanfilms für die obengenannten Entwicklungsbedingungen bedient[1]).

Wir sorgten nun dafür, daß die Schwärzungen auf dem Film auch wirklich im linearen Gebiet lagen, also etwa bei Ausschlägen zwischen 5 und 60 Skalenteilen (Fig. 4). Dadurch hatten wir die Gewißheit, daß das Integral einer solchen Photometerkurve auch wirklich ein direktes Maß für die Ionenzahl pro Bahnenlängeneinheit an jeder geprüften Stelle war.

Bevor wir auf die Messungen eingehen, ist aber noch zu bemerken, daß zur Einhaltung der obengenannten Anforderungen der Linearität die Schwärzung auf den Filmen so gering wurde, daß ein Feststellen der „1000-Breite" unmöglich wurde.

Bei uns mußte die Belichtung der Platte eben so schwach gehalten werden, daß einzelne Tröpfchen nicht mehr ausgezählt werden konnten. Wir sind gezwungen, eine neue Breite, die praktische Meßbreite X_2, zu definieren und errechnen deren Abhängigkeit vom Spuralter.

Die praktische Meßbreite X_2.

Definition. X_2 sei die Länge $A - B$ (Fig. 5), wo A und B die Schnittpunkte der Abszisse mit dem in den beiden steilsten Stellen der Schwärzungskurve angelegten Tangenten sind. Daß diese Definition sinnvoll ist, ergibt

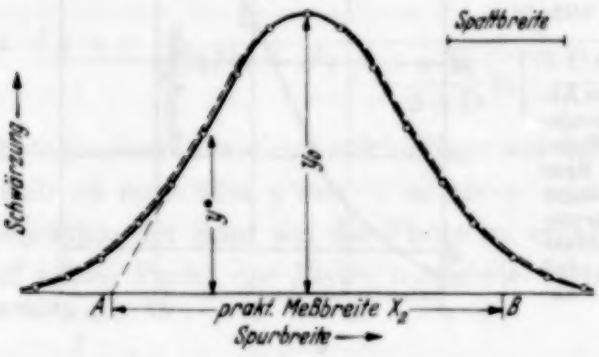


Fig. 5. Die Schwärzungskurve einer Nebelbahn, durch Ausphotometrieren mit einem Spalt der in der Figur eingezeichneten Breite gewonnen ooo. Zum Vergleich eine Gaußsche Glockenkurve ——. Durch Integrieren der Glockenkurve über einen X-Abschnitt der Länge der Spaltbreite entsteht bei Verschieben dieses Abschnittes über die ganze X-Achse die Kurve ----, entsprechend einer mit obigem Spalt photometrierten Gaußschen Kurve. Die Verzerrung durch den etwas breiten Spalt ist also unbedeutend.

sich aus der Tatsache, daß bei den im Verlauf der Arbeit aufgenommenen 500 Photometerkurven alle eine sehr gute Gaußsche Glockenverteilung gaben. In Fig. 5 ist ein solches Meßresultat durch kleine Kreise angegeben. Das Anlegen einer Tangente an die Kurve in der eben beschriebenen Art

[1]) U. Schmiescheck, ZS. f. techn. Phys. **14**, 284, 1933.

konnte also keinerlei Schwierigkeit bereiten. Den analytischen Ausdruck für X_2 gewinnen wir auf folgende Art (vgl. wieder Fig. 5). Wir formen Gleichung (6) etwas um, indem wir statt $\tau = \tau' - \frac{b^2}{4D}$ setzen, wo τ' das scheinbare Spuralter heißen soll. Statt

$$\frac{N_0}{1 + \frac{\alpha N_0}{8\pi D} \ln 4 D \tau'} \quad \text{setzen wir} \quad N_0'(t)$$

und statt

$$\bar{n} = y,$$

und finden so

$$y = \frac{N_0'}{\sqrt{4\pi D \tau'}} e^{-\frac{x^2}{4 D \tau'}};$$

da uns zunächst nur interessiert, wie y von x abhängt, ist somit N_0' als konstant anzusehen.

Für die maximale Schwärzung y_0 ist $x = 0$, d. h.:

$$y_0 = \frac{N_0'}{\sqrt{4\pi D \tau'}}.$$

Weiterhin ist

$$y' = \frac{dy}{dx} = -\frac{2x}{4D\tau'} \frac{N_0'}{\sqrt{4\pi D\tau'}} e^{-\frac{x^2}{4 D \tau'}}$$

dann ein Maximalwert, wenn $y'' = 0$, d. h. also:

$$x^\bullet = \sqrt{2 D \tau'}$$

der hierzu gehörige Abszissenwert. Ferner ist:

$$y^{\bullet\prime} = \frac{y^\bullet}{\sqrt{2 D \tau'}}.$$

Es folgt sofort:

$$X_2 = 2\left[x^\bullet + \frac{y^\bullet}{y^{\bullet\prime}}\right] = 4\sqrt{2D\left(\tau + \frac{r_0^2}{4\pi D}\right)}. \tag{7}$$

Tatsächlich ist die praktische Meßbreite X_2 also unabhängig von der anfangs erzeugten Ionenzahl pro cm und hängt lediglich von τ', dem scheinbaren Spuralter ab. Auch wenn der Rekombinationskoeffizient α für verschiedene Strahlenarten verschieden sein sollte, so darf das nichts an der Größe der praktischen Meßbreite X_2 ausmachen, da X_2 ganz alleine vom Spuralter abhängt. X_2 kann also kein Maß für die Ionendichte geben. Daß die Bildung des Photometerkurven-Integrals allein keinen Aufschluß über die Spurart zu geben vermag, hängt davon ab, daß bei älteren Spuren die einzelnen

Tröpfchen größer sind. Ihr Streulicht wächst mit der vierten Potenz ihres Radius. Es müßte also so aussehen, als beständen die älteren Spuren aus mehr Ionen. Erst dadurch, daß man nur gleichalte Spuren miteinander vergleicht (also Spuren mit dem gleichen X_2), ist man berechtigt, bindende Schlüsse über die Strahlenart zu ziehen! Die von uns zu untersuchenden Spuren müssen also über ihre ganze Breite hinweg vom Photometer einwandfrei ausgewertet werden können; ihre Schwärzung im Zentrum darf höchstens 60 Skalenteile-Ausschläge hervorrufen. Außerdem muß die Gaußsche Kurve auch in ihren Randteilen in einwandfreier Form erhalten werden können, um die praktische Meßbreite X_2 gewinnen zu können. Hierdurch ist die Belichtungsstärke festgelegt. Außerdem müssen die Versuchsbedingungen über lange Meßreihen in hohem Maße konstant sein, um vergleichbar zu sein. Das stellt die verschiedensten Anforderungen an das Experiment, die auf folgende Art befriedigt werden konnten:

Experimentelles. Die uns zur Verfügung stehende Wilson-Kammer war nach Angaben von Frau Prof. L. Meitner in der Werkstatt des Kaiser Wilhelm-Instituts in Berlin-Dahlem konstruiert. Die Kammer war 4 cm tief bei einem Durchmesser von 12 cm. Wir arbeiteten sowohl mit Alkohol- als auch mit Wasserdampf bei einem Anfangsdruck von 450 mm Hg und einer Wasserstoffgasfüllung mit 3% Luftgehalt, entsprechend einer 7,3 fachen Vergrößerung der α-Spuren gegen Luft N.D.T. Der Betrieb verlief halbautomatisch: Auslösen des Kolbens, Abziehen des Kompurverschlusses, Eintreten des Lichtstrahles und Abschalten des elektrostatischen Feldes war miteinander elektrisch gekoppelt. Die Beleuchtung lieferte eine Artisol-Spiegelbogenlampe mit Dochtkohle *A*, statt der vorgeschriebenen 20 Amp. mit 40 überbelastet. Wie besonders zu diesem Zweck ausgeführte Photometrierungen ergaben, erfüllte sie die Kammer in allen Teilen mit gleichmäßiger und gleichbleibender Helligkeit, indem durch sorgfältiges Nachregulieren der Kohlen das Bogenlicht immer nahe vor der Zischentladung gehalten wurde. Regelmäßig alle 15 Sekunden wurde eine Aufnahme gemacht. Eingehende Untersuchungen zeigten nämlich, daß bei schnellerer Aufnahmefolge, abgesehen von der Verschlechterung der Spuren, sogar weniger Bahnen in derselben Zeit gewonnen werden konnten, da die effektive Zählzeit der Kammer schneller nachließ, als die Aufnahmefolge zunahm. Durch Auszählen der Spuren eines im Spitzenzähler vorher gemessenen Poloniumpräparates fanden wir für unsere Kammer eine effektive Zählzeit von 0,03 sec. Eine Normalfilmkamera ($f = 4{,}5$; Belichtungszeit 0,04 sec) mit vorgebautem Kompurverschluß vervollständigte die Ausrüstung. Die Bildverkleinerung betrug 5. Somit war bei einer Blende

von 6,3 die Tiefenschärfe $^1/_2 \cdot 5 \cdot 6{,}3 = 15{,}5$. Dies war ausreichend für die gesamte Kammertiefe in Anbetracht dessen, daß 95% aller Spuren durch Diffusion unscharf waren. Ein weiteres Verwaschen dieser Spuren durch ungenügende Tiefenschärfe hat nämlich dieselben ungefährlichen Folgen bei der späteren Auswertung wie das in Fig. 5 skizzierte Photometrieren mit verhältnismäßig breitem Spalt. Schwärzungsinhalt und praktische Meßbreite X_2 werden nicht geändert! Die verschiedensten Filmsorten wurden im Laufe der Arbeit benutzt. Die letzten quantitativen Auswertungen geschahen mit dem Aeropan-Film. Die Photometerspaltlänge betrug auf Kammerverhältnisse umgerechnet 3,5 mm, die Spaltbreite 0,1 mm. Letztere konnte also bei den schmalsten ausgewerteten Spuren mit $X_2 = 0{,}4$ mm nur die in Fig. 5 angegebenen Verwaschungen hervorrufen. Breitere Spuren mußten praktisch vollkommen richtig ausphotometriert werden.

Quer durch die Kammer war ein Blech gespannt, das auf beiden Seiten in Sättigungsdicke Sm_2O_3 von 40 cm² Oberfläche bedeckte. Alle drei Stunden wurde das Präparat ausgewechselt und erneut unter Phosphorpentoxyd getrocknet. Eine solche Oberfläche entsendet etwa nur ein Drittel der α-Partikel einer vorher geglühten Schicht, wie wir im Spitzenzähler feststellten. Bei der effektiven Zählzeit von 0,03 sec und viertelminütiger Aufnahmefolge werden in einer Stunde $\frac{1}{3} \cdot \frac{3{,}4}{60} \cdot 40 \cdot 7{,}2 = 6$ α-Teilchen gezählt, da 7,2 sec erfaßt sind. Dieses war auch tatsächlich die Ausbeute unserer Wilson-Kammer. Bei den letzten Auswertungen schieden auch noch alle kurzen und schrägaustretenden Partikel aus, so daß wir dort durchschnittlich nur mit zwei brauchbaren Sm-Spuren in der Stunde rechnen konnten. Links und rechts von der Sm-Oberfläche waren auf beiden Seiten des Substanzträgers Po-Vergleichsquellen angebracht, so daß zu jeder Sm-Spur auch gleich einige bekannte α-Bahnen kamen.

Die Messungen und ihre Ergebnisse. Vom Samarium wurden im Verlauf der Arbeit 3500 Aufnahmen gemacht. Die Ergebnisse von zwei Aufnahmefolgen sind im folgenden wiedergegeben.

Die erste Folge (Fig. 6). 12 Sm-Spuren und 300 Po-Spuren wurden auf folgende Art ausgewertet: Jede Spur wurde an einer beliebigen Stelle ihrer Reichweite einmal photometriert, ihr Schwärzungsinhalt gemäß Fig. 5 ausgerechnet und ihre praktische Meßbreite X_2 konstruiert. Dann wurde sie in das Koordinatensystem der Fig. 6 eingetragen, wo der Schwärzungsinhalt als Funktion der Spurbreite X_2 gegeben wird. Die Po-Spuren sind

als Kreise wiedergegeben, die Sm-Spuren als gefüllte Punkte. Die Po-Meßpunkte füllen einen gewissen Bereich der Koordinatenebene, wobei sie um einen bestimmten Betrag streuen. Diese Streuung ergibt sich aus dem Zusammenwirken zweier Statistiken:

Statistik 1. Die gegen die Horizontalebene um den Winkel η_l austretenden α-Bahnen haben einen um den Betrag $(1/\cos\eta_l)$ größeren Schwärzungsinhalt, da ihre Projektion auf die photographische Platte verkürzt

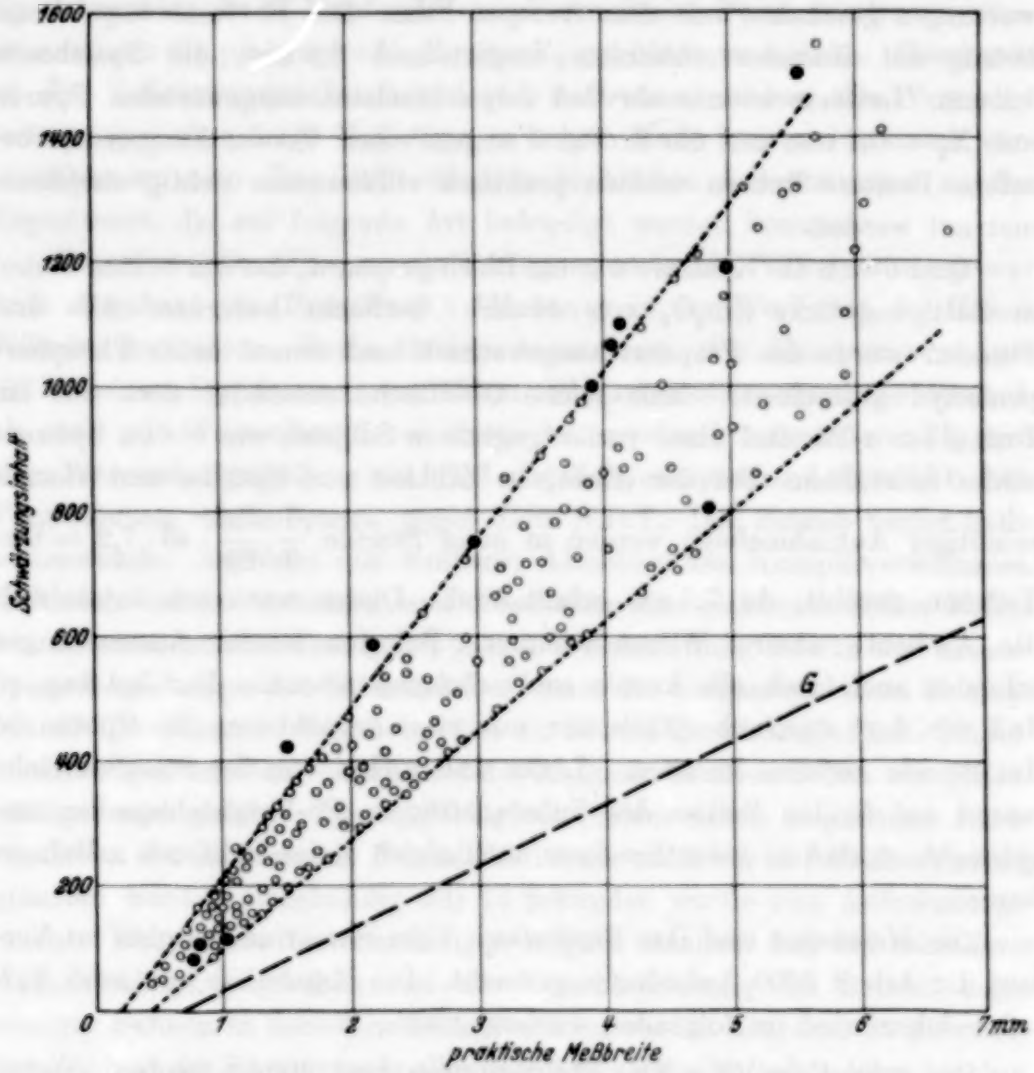


Fig. 6. Der Schwärzungsinhalt von 12 Sm ⊥-Spuren (●) als Funktion der praktischen Meßbreite X_2 verglichen mit (○) 300 Po-Spuren, die alle irgendwo am Anfang ihrer Bahn ausgewertet wurden. Irgendeine Protonspur müßte sicher unterhalb der Geraden G liegen.

ist. Wäre diese Statistik allein an dem Streuen in Fig. 6 schuld, so müßten sich die Meßpunkte am unteren Rande des von ihnen erfüllten Feldes

häufen, da die Wahrscheinlichkeit, unter dem Winkel η gegen die Horizontalebene den Entstehungsort zu verlassen, ist:

$$w(\eta) = \tfrac{1}{2} \cos \eta \cdot \mathrm{d}\eta.$$

Noch stärker müßte das hier zum Ausdruck kommen, da bei den aus tieferer Schicht emittierten α-Spuren diejenigen mit kleinem η leicht bis

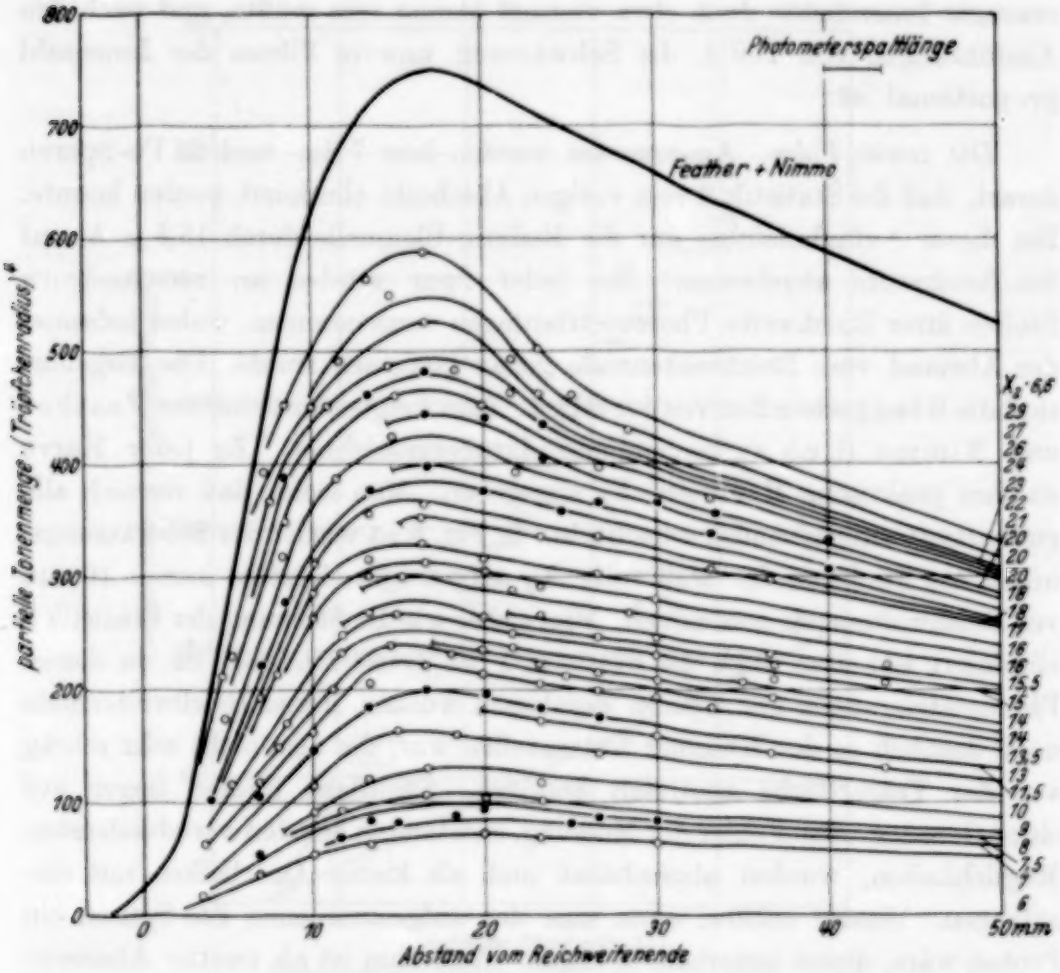


Fig. 7. Die Braggschen Kurven von 7 Samarium-Spuren (● — ● — ●) und 21 Polonium-Spuren (o — o — o) bis an ihr Reichweitenende aufgenommen. In dem Rahmen ganz rechts ist das 6,6 fache der zu jeder Spur gehörigen praktischen Meßbreite X_2 in Millimeter angegeben. Man sieht deutlich, wie die schwärzeren Spuren auch zugleich breiter, also älter sind. Die Samarium-Spuren schachteln sich richtig den Polonium-Spuren ein. Alle 7 müssen also α-Strahlen sein.

an die Oberfläche dringen. Tatsächlich werden diese Verhältnisse aber verwischt durch eine zweite gröbere Statistik:

Statistik 2. Die Spuren sind an beliebigen Punkten ihrer Reichweite photometriert, die Sm-Spuren an irgendeiner Stelle 1,1 cm vor dem Ende bis ans Ende, die Po-Spuren während der ersten 1,5 cm ihrer Bahn. Da die

Ionenzahl pro cm Bahnlänge sehr stark von der jeweiligen Geschwindigkeit abhängt (vgl. Braggsche Kurven Fig. 7), muß diese Statistik eine Streuung der Meßpunkte um mindestens 30% bewirken. Die Sm-Meßpunkte müssen die Tendenz zeigen, am oberen Rande des Feldes zu liegen, da sie am Reichweitenende gewonnen wurden. Wäre ein Sm-Proton bei diesen Aufnahmen, so müßte es sicher unterhalb der Geraden G liegen (Fig. 6), da die von ihm erzeugte Ionendichte doch etwa viermal kleiner sein müßte, und nach den Ausführungen von Teil A die Schwärzung unseres Filmes der Ionenzahl proportional ist.

Die zweite Folge. Ausgewertet wurden hier 7 Sm- und 21 Po-Spuren derart, daß die Statistik 2 vom vorigen Abschnitt eliminiert werden konnte. Bei dieser Aufnahmefolge war die Radium-Bleiquelle durch 15,5 μ Al auf Sm-Reichweite abgebremst. Bei jeder Spur wurden an verschiedenen Stellen ihrer Reichweite Photometrierungen vorgenommen, wobei jedesmal der Abstand vom Reichweitenende genau gemessen wurde. Das Ergebnis sind die Braggschen Kurven der Fig. 7. Zum Vergleich ist eine von Feather und Nimmo (l. c.) aufgenommene darübergezeichnet. Zu jeder Kurve ist ihre praktische Meßbreite X_2 angegeben. Man sieht, daß sie sich alle gut sortiert untereinander schachteln. In Fig. 8 ist wieder der Schwärzungsinhalt als Funktion der Meßbreite X_2 aufgetragen, letztere immer 10 mm vor Reichweitenende genommen. Man sieht, wie die Streuung der Statistik 2 eliminiert ist; aber auch die Statistik 1 ist verschwindend, da zu diesen Photometrierungen nur Spuren zugelassen wurden, deren Reichweitenende noch deutlich in der Kammer festzustellen war, die also nicht sehr schräg aus der Trägerfläche austreten konnten. Sämtliche Spuren liegen auf einer Geraden. Die Fehler der Messung, entstanden aus den verschiedensten Möglichkeiten, wurden abgeschätzt und als kleine Querbalken mit eingetragen. Wieder müßte, wenn eine der aufgenommenen Sm-Spuren ein Proton wäre, dieses unterhalb G liegen. Weiterhin ist als zweiter Abzissenmaßstab das Spuralter aufgetragen, berechnet nach Gleichung (7), indem für D in H_2 bei 450 mm Hg 0,216 eingesetzt wurde. Man sieht in guter Übereinstimmung mit der auf andere Art gewonnenen effektiven Zählzeit, daß keine Spur älter als 0,03 sec wurde.

Weiterhin ersieht man aus Fig. 8, daß Spuren mit $X_2 < 0{,}45$ mm nicht zu erwarten sind. Das bedeutet, daß X_2 für $t = 0$ 0,45 mm ist. Da nun [nach Gleichung (7)] für $\tau = 0$

$$X_2 = 4\frac{r_0}{\sqrt{2\pi}} = 1{,}6\, r_0$$

ist, so wird für den mittleren Ionenabstand vom Spurzentrum im Augenblick des Entstehens der Spur der Wert gefunden:

$$r_0 = 0{,}28 \text{ mm in } H_2 \text{ bei } 450 \text{ mm}.$$

Diesen Wert können wir aber auf ganz andere Art aus den Messungen von Alper[1]) über die maximale Reichweite von δ-Strahlen errechnen, die er

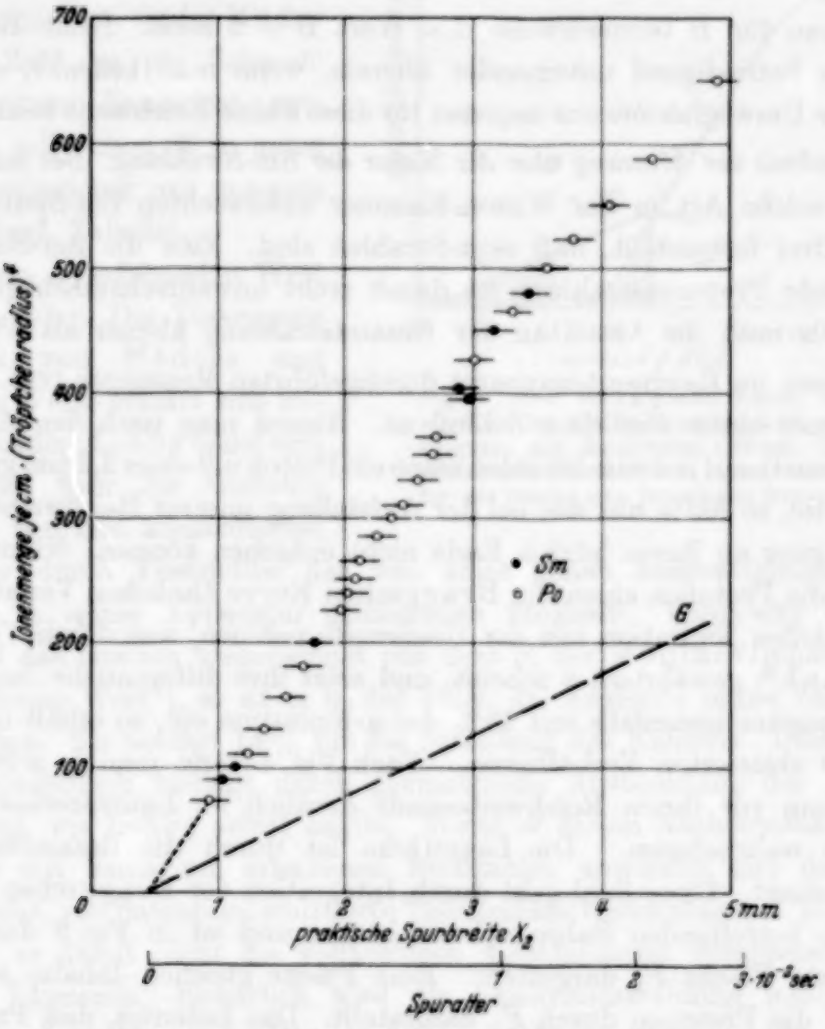


Fig. 8. Der Schwärzungsinhalt von 7 Sm-Spuren (●) als Funktion der praktischen Meßbreite X_2 jeweils 10 mm vor dem Reichweitenende verglichen mit 22 ebenfalls 10 mm vor dem Bahnende ausgewerteten Po-Spuren (○). Ein Proton könnte nur den vierten Teil des Schwärzungsinhaltes besitzen und müßte, da X_2 selbst unabhängig von der Ionendichte ist, unter der Geraden G liegen. Zugleich ist als zweite Abszisse das aus Gleichung (7) berechnete Spuralter mit eingetragen.

in einer Tiefdruck-Wilson-Kammer bestimmte. Sein letzter Meßpunkt ist eine maximale Reichweite von 0,1 mm in Luft N.D.T. 11 mm vor dem

[1]) T. Alper, ZS. f. Phys. **76**, 172, 1932.

Reichweitenende, entsprechend 0,73 mm in unserer Kammer. Hätten alle δ-Strahlen die Reichweite R_{max}/B, wo B der Umwegfaktor ist, so folgt für das Mittel all dieser Projektionen auf die Photoplatte:

$$r_0 = \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi/2} \frac{R_{max}}{B}\cos\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta = \frac{2}{\pi B}R_{max} = 0{,}23\,\mathrm{mm},$$

wenn man für B beispielsweise den Wert $B = 2$ setzt. Beide Resultate stimmen befriedigend miteinander überein, wenn man bedenkt, daß der Wert des Umwegfaktors nur ungenau für diese kleine Reichweite bekannt ist.

Ergebnis der Messung über die Natur der Sm-*Strahlung.* Bei insgesamt 19 auf solche Art in der Wilson-Kammer untersuchten Sm-Spuren wird einwandfrei festgestellt, daß es α-Strahlen sind. Eine die Sm-Strahlung begleitende Protonenstrahlung ist damit recht unwahrscheinlich gemacht. Jedenfalls muß ihr Anteil an der Gesamtstrahlung kleiner als 5% sein.

Unsere im Reichweitenapparat durchgeführten Messungen (vgl. I. Teil) lassen auch einen ähnlichen Schluß zu. Nimmt man nach den Angaben Mäders an[1]), auf je drei α-Strahlen käme ein Proton mit einer 2,2 mm größeren Reichweite, so hätte uns das bei der Aufstellung unserer Reichweitenkurve (Fig. 1) ganz an ihrem letzten Ende nicht entgehen können. Nimmt man an, daß die Protonen einen der Braggschen Kurve ähnlichen Verlauf ihrer differentiellen Ionisation mit der Reichweite nehmen, was durch Versuche von Frank[2]) gewährleistet scheint, und setzt ihre differentielle Ionisation überall ungünstigstenfalls mit 25% der α-Ionisation ein, so erhält man die in Fig. 9 skizzierten Verhältnisse. Nach Fig. 1 kann man ja α-Strahlen noch 1 mm vor ihrem Reichweitenende deutlich im Lautsprecher durch Knacken wahrnehmen. Die Lautstärke ist durch die Gesamtzahl der Ionen bedingt. Diese Zahl geht durch Integration der Braggschen Kurve über den betreffenden Bahnabschnitt hervor und ist in Fig. 9 durch die schraffierte Fläche F_1 dargestellt. Eine Fläche gleichen Inhalts ist aber auch für die Protonen durch F_2 dargestellt. Das bedeutet, daß Protonen noch 2 mm vor ihrem Reichweitenende ebensogut wie α-Strahlen 1 mm vor ihrem Ende durch Knacken wahrnehmbar sein müssen. Wir hätten also bei der Aufnahme unserer Reichweitenkurve noch unbedingt jenseits von 1,13 cm Teilchen feststellen müssen! Das heißt also: Sowohl die am Reichweitenende mit unserer Zählapparatur über viele Stunden gemachten Messungen als auch die Wilson-Aufnahmen machen eine Protonenstrahlung

[1]) M. Mäder, ZS. f. Phys. **88**, 601, 1934. — [2]) E. Frank, ebenda **90**, 764, 1934.

für die von uns benutzten Samarium-Präparate sehr unwahrscheinlich. Näheres darüber findet man in der nachher folgenden Zusammenstellung.

Die Zahl der von 1 g Sm *pro Sekunde emittierten α-Teilchen.* Mit dem Hoffmannschen Duantenelektrometer, das für die Untersuchung schwacher Aktivitäten besonders geeignet ist, findet Mäder für die Zahl der pro Sekunde und Gramm Samarium entsandten α-Teilchen 89 in guter Übereinstimmung mit unserem Werte (vgl. Tabelle).

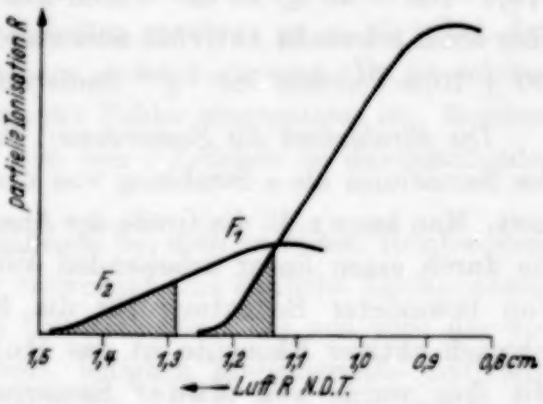


Fig. 9. Die Braggsche Kurve von α ⊥-Strahlen der Reichweite 1,2 cm und Protonen der Reichweite 1,42 cm. Die schraffierte Fläche F_1 und F_2 ist ein Maß für die Stärke des jeweiligen Zählens.

Einen abweichenden Wert findet Libby. Die Diskrepanz Libbys von Mäders und unserem Werte erklärt sich folgendermaßen: Libby bildet sich ein Urteil über die Ausbeute in dem von ihm konstruierten Zählrohr durch Feststellen der von einer genau ausgewogenen Menge Kalium in seiner Apparatur gemessenen Stoßzahl. Vergleicht er diese nun auf das Gramm umgerechnet mit dem in der Mühlhoffschen Arbeit angegebenen Wert[1]), so ist er in der Lage, die Ausbeute seines Zählrohres anzugeben. Sie beträgt 14% für die Strahlung des Kaliums. Dieser Wert ist hauptsächlich bedingt durch geometrische Ausblendung der Kaliumstrahlung, wie Libby selbst angibt. Wenn er diesen Ausbeutefaktor aber auf die mit Samarium erhaltenen Stoßzahlen anwendet und damit die eigentliche, von Samarium emittierte Teilchenzahl bestimmen will, so berücksichtigt er damit nicht die vollkommen verschiedenen Strahlenarten der beiden Elemente. Sicherlich wird die Samariumstrahlung infolge ihrer stärkeren Ionisation mit höherem Ausbeutefaktor bestimmt. Um Libbys Resultat von 140 α-Teilchen $sec^{-1}\,g^{-1}$ in Übereinstimmung zu bringen mit dem der anderen Autoren, wäre für Sm-Strahlung ein Ausbeutefaktor von 22% zu setzen. Das hieße also: die α-Strahlung des Sm würde um etwa 50% besser gezählt als die β-Strahlung des Kaliums. Diese Annahme ist sehr plausibel, wenn man sich die Art des Libbyschen Zählraumes und die Verschiedenheit der beiden Strahlungen vergegenwärtigt.

[1]) W. Mühlhoff, Ann. d. Phys. 7, 205, 1930.

Curie und Joliot berechnen aus der Zahl der in der Wilson-Kammer photographierten Sm-Spuren (fünf), der Gesamtzahl der gemachten Aufnahmen und einer von ihnen zu 0,01 sec geschätzten effektiven Zählzeit ihrer Kammer die Samarium-Halbwertszeit und finden größenordnungsmäßig 10^{12} Jahre. Abgesehen von dem großen statistischen Fehler ($\sqrt{5}/5 \cdot 100 = 45\,\%$) ist die Wilson-Kammer wenig geeignet, Quantitatives über solch schwache Aktivität auszusagen. Ihrer Halbwertszeit entsprechen (90 ± 70) α-Teilchen $\mathrm{sec^{-1}\,g^{-1}}$ Samarium.

Die Strahlenart des Samariums. Fast durchweg wurde die Strahlung des Samariums als α-Strahlung von den verschiedensten Autoren identifiziert. Man kann z. B. die Größe der Ausschläge eines Spitzenzählers messen, die durch einen linear arbeitenden Röhrenverstärker vergrößert wurden. Von besonderer Bedeutung für die Erforschung der Strahlenart solch schwach aktiver Elemente ist das Hoffmannsche Duantenelektrometer. Mit ihm wurde von Mäder Samarium untersucht. Unerwarteterweise fand er, daß auf 89 α-Teilchen 33 Protonen fallen. Mit einer ähnlichen, etwas verfeinerten Apparatur wurden darauf diese Messungen mit vollkommen negativem Erfolg von Ortner und Schintlmeister in Wien wiederholt. Sie glauben eine Erklärung für den Mäderschen Effekt gefunden zu haben.

Voraussetzung für die Auswertung der Messungsreihen ist die Annahme, es handle sich um reine Oberflächenstrahlung. Dann nämlich haben alle Stöße annähernd gleiche Größe und geben direkt die Zahl der vom α-Strahl erzeugten Ionen an, aus der man ja auf die Reichweite schließen kann. Ist die strahlende Schicht aber nicht auf der ganzen Oberfläche des Ionisationsgefäßes „unendlich" dünn, so treten, wie Ortner und Schintlmeister zeigen konnten, unter Umständen noch weitere Häufungspunkte für die Größen der Ionisationsstöße auf. Diese täuschen dann verschiedene Oberflächenstrahler vor. So konnten sie bei nicht ganz sorgfältigem Aufdampfen der Sm-Schicht bei einer Meßreihe einmal drei diskrete Strahlungsgruppen feststellen.

Zieht man nun in Erwägung, wie leicht sich auf einer solch unendlich dünnen Schicht Kristalle ausbilden können, deren Größe der nur sehr geringen Reichweite von 3,9 μ in Sm_2O_3 gleichkommt, so hat man damit schon eine nicht ganz einwandfreie Oberflächenstrahlung, die Ergebnisse ähnlich den Mäderschen plausibel macht. Auch von anderer Seite wird das Vorhandensein einer Protonenstrahlung ernsthaft in Betracht gezogen, wenngleich hier nur mit der sehr geringen Intensität von 1 % der

Sm-α-Strahlung: Taylor[1]) setzt der Emulsion einer Photoplatte $SmSO_4$ zu und entwickelt nach 7 Wochen. Dabei findet er neben der Reichweite von 1,13 cm eine neue von etwa 3,5 cm. Ihre bedeutend größere Längsstreuung sei ein direkter Beweis dafür, daß es sich um Protonen handeln müsse.

Die Reichweite der Sm-α-*Strahlung.* Da die hierzu nötigen Messungen die größten experimentellen Schwierigkeiten machen, ist es plausibel, daß die hierüber vorliegenden Resultate am meisten streuen. Es ist schwer, im einzelnen Falle zu entscheiden, wo der Fehler eingegangen ist. Meistens ist die nicht gute Definiertheit der von den α-Teilchen zu durchlaufenden Luftstrecke schuld.

Ein solcher Grund scheint vorzuliegen bei dem zu hohen Reichweitenwert der Libbyschen Messung. Er verwendet eine ähnliche Zählapparatur wie wir mit zwei bemerkenswerten Unterschieden: Bei uns wird der von den α-Teilchen durchlaufene feldfreie, lediglich absorbierende Luftraum vom Zählraum durch einen Lochzylinder getrennt, dessen 800 Löcher 1,8 mm Durchmesser haben und eine Fläche von 67 cm^2 bedecken. Ein Loch liegt also in einer 8,5 mm^2 großen Fläche, hat selbst den Inhalt 2,8 mm^2. Beider Quotient $Q = 3$ gibt ein Maß für die Güte der Trennung beider Räume. Libby verwendet statt dessen ein feinmaschiges Al-Netz. Sicher ist dessen Q kleiner als 1. Ein weiterer, noch wesentlicherer Unterschied besteht zwischen unseren beiden Versuchen: Unsere Reichweitenkurven wurden im Multiplikationsbereich aufgenommen, die seine bei höherer Zählspannung im Auslösebereich. Einerseits ist dadurch seine N.Z. druckabhängig und nimmt somit am Ende der Reichweite um über 100% zu, eine Auswertung der Reichweitenkurve muß somit um ein Mehrfaches unbestimmter ausfallen als bei uns. Zum anderen ist der Durchgriff des elektrischen Zählfeldes in den feldfreien Raum größer, da er mit höherer Spannung arbeitet. Er wird noch weiter vergrößert dadurch, daß der eben erwähnte Quotient Q des die beiden Räume trennenden Zählrohres so klein ist. Es muß sich dieses äußern in einer Verkleinerung der Strecke, die die Teilchen durchlaufen müssen, um einen Zählstoß auslösen zu können. Sicherlich wird also ein Fehler gemacht, wenn man als von den Teilchen zurückgelegten Luftweg die Differenz der Radien des Substanzzylinders und des Al-Netzes nimmt derart, daß eine zu große Reichweite gefunden wird. Und zum anderen müssen unsere beiden Fehlergrenzen in einem für Libby noch ungünstigeren Verhältnis als 5 : 2 stehen, zumal wir doch

[1]) H. J. Taylor, Nature **136**, 719, 1935; Proc. Roy. Soc. London (A) **150**, 383, 1935.

Tabelle 1.

Autor	R_{15}	α-Teilchen pro g pro Sek.	H-Teilchen pro g pro Sek.	Halbwertszeit im Jahre	Methode	Literatur
Herzfinkiel u. Wroncberg	1,67	67	—	$1{,}4 \cdot 10^{12}$	Ionisationsgefäß mit var. Plattenabstand	Séances Acad. **122**, 133, 1934.
M. Curie u. F. Joliot	$1{,}5 \pm 0{,}2$ 1,0 0,8 0,25 0,16	—	—	etwa 10^{12}	Wilson-Kammer	C. R. **198**, 360, 1934.
D. Lyford u. Beardon	1,28	102	—	—	Vakuumröhre	Bull. Am. phys. Soc. **9**, 2, 10, 1934.
Libby	$1{,}23 \pm 0{,}05$	140	0	$0{,}63 \cdot 10^{12}$	Spezialzählrohr	Phys. Rev. **45**, 845; **46**, 196, 715, 1934.
Mäder	1,22	89	33	—	Hoffmann u. Duant	ZS. f. Phys. **88**, 601, 1934.
Taylor	$1{,}13 \pm 0{,}02$	—	1 %	—	Photoplatte	Nature **136**, 719, 1935.
Ortner u. Schintlmeister	$1{,}17 \pm 0{,}04$	—	0	—	Hoffmann u. Duant	ZS. f. Phys. **90**, 698, 1934.
Eigene Messung	$1{,}13 \pm 0{,}02$	89 ± 5	< 5 %	$1{,}00 \cdot 10^{12}$	Reichweitenapparat und Wilson-Kammer	
Wahrscheinlichster Wert	$1{,}13 \pm 0{,}01$	89 ± 4	< 1 %	$1{,}00 \cdot 10^{12}$		

alle durch Abschirmung, Durchgriff usw. entstandenen Schwierigkeiten durch Eichung unserer Apparatur eliminieren konnten. Nimmt man auf Grund der obigen Annahme eine entsprechende Korrektur an den Libbyschen Messungen vor, indem man sie nach ähnlichen Gesichtspunkten bewertet, wie es bei unseren eigenen Versuchen geschehen ist, so findet man:

$$R_{^{152}\mathrm{Sm}} = 1{,}19 \pm 0{,}08 \text{ cm}.$$

Die Sm-Reichweitemessungen von Curie und Joliot in der Wilson-Kammer geben als größten Wert $R = 1{,}5$ cm. Weiterhin fanden sie noch mehrere kürzere Spuren, die auch in der Tabelle angegeben sind. Es muß bedacht werden, daß Reichweitemessungen in der Wilson-Kammer schon an und für sich sehr ungenau sind. Wenn man wegen geringer Intensität auch auf ein zeitliches und räumliches Ausblenden der Teilchen verzichten muß, steigen die Fehlermöglichkeiten, wie z. B. Undefiniertheit des im Augenblick des Einschusses herrschenden Druckes und Feuchtigkeitsgehaltes der Kammerfüllung. Man kann sich daraus zu kleine Werte der Reichweite erklären, nicht aber den von ihnen angegebenen Wert von 1,5 cm. Da sie insgesamt aber nur fünf Spuren photographieren, legen sie dieser Anomalie keine besondere Bedeutung zu. Wir machten auch derartige Messungen und fanden z. B., daß nur jede zehnte Spur länger als 1 cm war. Spuren mit 1,1 cm fanden wir überhaupt nicht.

Die Reichweitemessungen von Ortner und Schintlmeister stimmen mit den unserigen recht befriedigend überein. Wesentlich höher liegt der mit derselben Apparatur gewonnene Mädersche Wert. Ob sein Befund durch die von ihm angeblich festgestellte H-Strahlung erklärt werden kann, müssen wir offenlassen.

Neue Messungen über kurze Reichweiten in Biotiten, photometrisch sehr genau ausgewertet an besonders einwandfreien Exemplaren von pleochroitischen Höfen, ließen Henderson neben den bekannten Reichweiten der radioaktiven Familien zwei Unbekannte von 1,05 und 1,76 cm finden[1]). Die kürzere Strahlung könnte gut durch die Anwesenheit von Samarium erklärt werden, wenn man die Ungenauigkeit dieser Messungen berücksichtigt und sich erinnert, daß auch schon höhere Werte von 1,2 cm gefunden wurden[2]), die gleichfalls mit Samarium in Zusammenhang gebracht wurden[3]). Beide Angaben liegen nahe an dem von uns gegebenen Wert von 1,13 cm.

---

[1]) G. H. Henderson, Phys. Rev. **45**, 216, 1934. — [2]) S. Iimori u. J. Yoshimura, Sc. pap. Phys. Chem. Res. Tokyo **5**, 11, 1926; F. Joly, Proc. Roy. Soc. London (A) **102**, 682, 1923. — [3]) G. v. Hevesy u. M. Pahl, Nature **131**, 434, 1933.

Zu den sehr aus den anderen Ergebnissen herausfallenden Messungen von Herzfinkiel ist zu bemerken: Auf eine Zn-Platte von $50 \times 50\,cm^2$

Fig. 10. Eine Samarium-Spur, aufgenommen unter den gegebenen Versuchsbedingungen. Ihre Reichweite ist 3,75 mm in Luft N.D.T. Die Gabelung findet 0,15 mm vor dem Reichweitenende statt. Beide Enden liegen in derselben Ebene senkrecht zur optischen Achse des Photoapparates, wie die visuelle Beobachtung ergab.

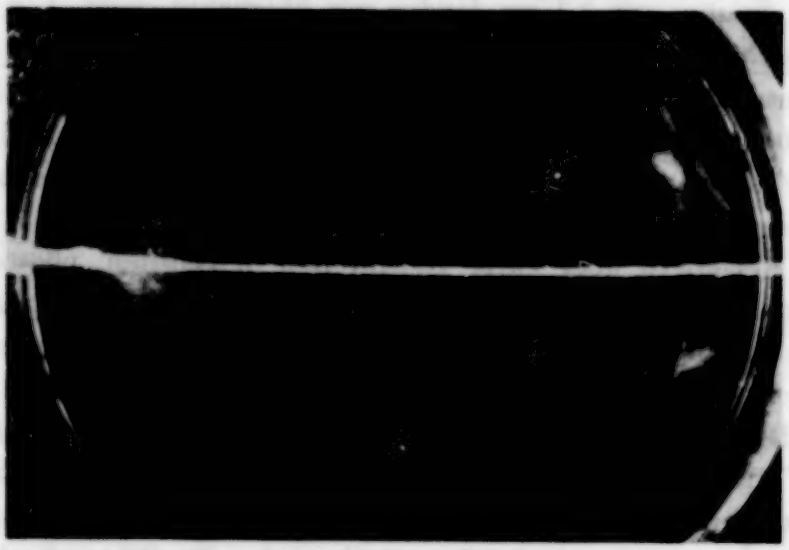


Fig. 11. Die Art unserer Wilson-Aufnahmen. In der Mitte oben und unten die Samariumschicht, links und rechts davon oben und unten eine Polonium-Vergleichsquelle. Die Sm-Spur ist scharf, geht aber schräg nach unten. Sämtliche Po-Spuren sind auf dieser Aufnahme diffus.

Oberfläche wurde in dünner Schicht ($0{,}25\,mg/cm^2$) Sm_2O_3 aufgeschlemmt. Parallel über der Sm-Schicht befand sich eine $3{,}3\,\mu$ dicke Al-Folie, über ihr ein Elektroskop aus Goldfolie, das den durch die Sm-Aktivität erzeugten

Ionisationsstrom in Abhängigkeit vom gegenseitigen Abstand Sm-Schicht—Al-Folie zu messen gestattete. Herzfinkiel rechnete für die in Al verlorengegangene Reichweite 7 mm Luftäquivalent. Dieser Wert mag nach der von uns benutzten Marsdenschen Tabelle 1 stimmen, wenn man ein α-Teilchen mit einer mindestens 3 cm großen Reichweite ganz im Anfang seiner Bahn durch 3,3 μ Al gehen läßt. Da das atomare Bremsvermögen für Aluminium gegenüber Luft aber für energieärmere α-Strahlen abnimmt, so muß diesen 3,3 μ Al am Reichweitenende ein bedeutend kleineres Luftäquivalent entsprechen. Nach der Marsdenschen Tabelle (Fig. 3) ergibt sich der Wert 4,5 mm Luftäquivalent statt 7 mm. Die von Herzfinkiel angegebene Sm-Reichweite ist aus diesem Grunde allein schon um 2,5 mm zu hoch. Da in den Mitteilungen von Herzfinkiel eine Reichweitenkurve nicht wiedergegeben ist, kann man nicht aussagen, welche Möglichkeiten sonst noch mitspielen, daß ein zu hoher Wert gefunden wurde.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine genauer arbeitende Reichweitenbestimmung für α-Strahlen schwach aktiver Elemente beschrieben.

2. Es wird gezeigt, wie man die Wilson-Kammer zur Unterscheidung von α-Strahlen und H-Strahlen schwacher Intensität benutzen kann durch Einführen der praktischen Meßbreite X_2 und Ausphotometrieren der Spuren.

3. Samarium entsendet α-Teilchen von $1{,}18 \pm 0{,}02$ cm Reichweite in Luft bei 15^0 und 760 mm Hg.

4. Die Zahl der von 1 g Samarium ausgesandten α-Teilchen beträgt 89 ± 5 in der Sekunde. Daraus berechnet sich die Halbwertszeit zu $(1{,}00 \pm 0{,}07) \cdot 10^{12}$ Jahren.

5. Von 19 untersuchten Sm-Strahlen waren alle α-Partikel. Sollte aber doch eine Protonenstrahlung existieren, so müßte ihre Intensität geringer als 5% der α-Strahlung sein.

6. Sämtliche zur Zeit über Samarium vorliegenden Versuchsergebnisse wurden verglichen, alle vorhandenen Diskrepanzen diskutiert, und festgestellt, daß seine radioaktiven Eigenschaften heute ziemlich eindeutig vorliegen.

Vorstehende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt. Es ist mir eine Freude, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. v. Hevesy, für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein förderndes Interesse herzlichsten Dank auszusprechen. Herrn Dr. M. Pahl bin ich für viele Ratschläge zu Dank verpflichtet.

Bestimmung der Minimalspannung für Ozonbildung durch Elektronenstoß.

Von **F. Krüger** und **Charlotte Zickermann** in Greifswald.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1936.)

Die Aufklärung des Mechanismus der Ozonbildung durch Elektronenstoß erfordert die Untersuchung des Eintretens dieser Reaktion in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des stoßenden Elektrons, insbesondere der erforderlichen Minimalspannung für die Ozonbildung. Diese Bestimmung ist der Zweck und das Ziel der vorliegenden Arbeit[1]); sie bildet so eine Vertiefung und Erweiterung der früheren Messungen von Krüger und Utesch[2]), in denen zunächst mehr die integralen Beziehungen zwischen gebildeter Ozonmenge und Ionisation, ferner die Energiebilanz und die Ausbeute der Ozonbildung untersucht wurden.

I. Versuche unter Verwendung eines Lenard-Fensters.

Zweifellos wäre es am besten gewesen, den Elektronenerzeugungsraum und den Reaktionsraum durch ein Lenard-Fenster zu trennen, wie dies in der erwähnten Arbeit von Krüger und Utesch geschehen war. Eine solche Anordnung führte jedoch nicht zum Ziele, weil die jenseits des Fensters im Reaktionsraum erhaltenen Elektronenströme zu schwach waren. Diese Versuche mögen trotzdem hier kurz beschrieben werden, da sich in ihrem Verlauf einige interessante Nebenresultate ergaben.

a) Versuchsanordnung. Die nach verschiedenen Umänderungen schließlich benutzte Röhre bestand, wie Fig. 1 zeigt, aus zwei Glasteilen. Das Elektronenerzeugungsgefäß hatte bei einem Durchmesser von 6 cm und einer Länge von 12 cm vier Rohransätze. Der weiteste besaß einen Schliff und diente zum Einführen der Glühkathode, die aus einer Wolframspirale bestand, die zwecks Richtung des Strahles konisch angeordnet war. Ein zweiter Ansatz hielt mittels weißen Siegellacks das aus Kupferdraht netzartig geflochtene Gitter (Maschenweite 3×3 mm^2) in einem Abstand von 1 cm von der Kathode. Dem Schliff gegenüber hatte die Röhre einen dritten

---

[1]) Der experimentelle Teil dieser Arbeit (Dissertation Greifswald 1929/1930) war bereits abgeschlossen, als die Arbeiten von O. H. Wansbrough-Jones [Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 530, 1930], ferner die von L. A. Henry, (Bull. Soc. Chim. Belg. **40**, 339, 1931) erschienen; auf diese Arbeiten wird weiter unten eingegangen. — [2]) F. Krüger u. O. Utesch, Ann. d. Phys. (4) **78**, 113, 1925.

Ansatz von 5,4 cm Durchmesser, auf den die Messingkappe aufgekittet war, die das Lenard-Fenster trug. Dieses war in Form eines Siebes ausgebildet mit einem Lochdurchmesser von 0,4 mm, auf dessen Außenfläche die Folie aufgeklebt wurde. Da bei dem geringen Abstand von 3 cm zwischen Kathode und Folie durch Wärmestrahlung und auch durch die Energie der auftreffenden Elektronen sowohl das Dichtungsmaterial der Kappe wie die Dichtung des Lenard-Fensters aufgeweicht wurde, so erwies sich eine ringförmige Wasserkühlung als notwendig. Über die Messingkappe

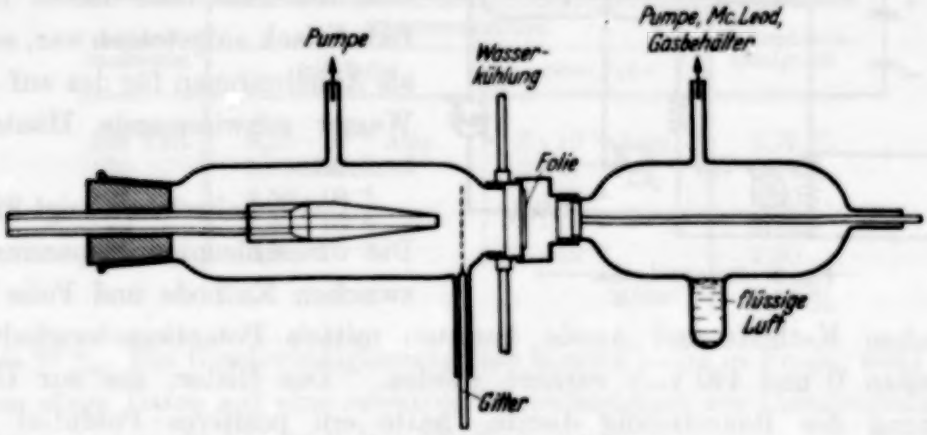


Fig. 1. Apparatur mit Lenard-Fenster.

paßte ein Messingrohr, das mit Picein vakuumdicht aufgekittet wurde und die Verbindung mit dem Reaktionsgefäß herstellte. Dieses hatte bei einem Durchmesser von 6 cm und einer Länge von 5 cm außer den Zuleitungen zum Mac Leod, zur Pumpe und dem Gasreservoir einen Ansatzstutzen zur Kühlung mit flüssiger Luft. Ein weiteres dünnes Ansatzrohr diente zum Einkitten des Haltestiftes einer kreisförmigen Messingelektrode, die den Zweck hatte, die durch die Folie hindurchtretende Kathodenstrahlmenge direkt zu messen.

Als Material für das Fenster kamen nur äußerst dünne Folien, die aber trotzdem einen Druckunterschied von $^3/_{10}$ mm aushalten mußten, in Betracht, da nach den Lenardschen Daten[1]) die Aluminiumgrenzdicke für Elektronengeschwindigkeiten von 2000 Volt schon $5 \cdot 10^{-3}$ mm beträgt. Es wurden ausschließlich Celluloidhäutchen benutzt, die nach Angabe von Trenktrog[2]) in der Weise hergestellt wurden, daß — je nach der gewünschten Hautdicke von 0,3 μ und darunter — einige Tropfen einer meist noch mit Äther verdünnten Lösung von Zaponlack zum Verdunsten auf eine Wasserober-

[1]) Ph. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Heidelberg 1918, S. 63. — [2]) W. Trenktrog, Diss. Kiel, 1921.

fläche gegossen wurden. Zuvor wurde ein kreisförmiger Messingrahmen von 6 cm Durchmesser zum Abheben der Häutchen in das Glasgefäß versenkt.

Besondere Schwierigkeiten machte das Abdichten der relativ großen Folien (5 cm Durchmesser), da eine starke Erwärmung der Kittsubstanz wie des Messingsiebes vermieden werden mußte. Die besten Resultate wurden erhalten, wenn man das Sieb, auf dessen Rand Bakelitlack aufgetragen war, selbst als Abhebrahmen für das auf dem Wasser schwimmende Häutchen benutzte.

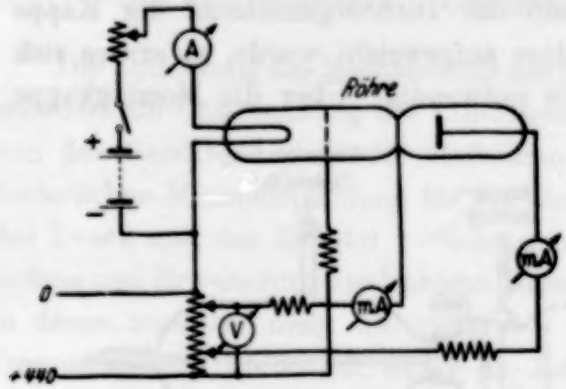


Fig. 2. Schaltschema.

Das Schaltschema zeigt Fig. 2. Die Beschleunigungsspannungen zwischen Kathode und Folie und zwischen Kathode und Anode konnten mittels Potentiometerschaltung zwischen 0 und 440 Volt variiert werden. Das Gitter, das zur Überwindung der Raumladung diente, hatte ein positives Potential von 220 oder 440 Volt.

b) Ergebnisse. Nach Arbeiten von Lehmann und Osgood[1]) und Dalton und Baxter[2]), die die Geschwindigkeitsverteilung von Elektronen beim Durchgang durch kleine Öffnungen untersuchten, war zu erwarten, daß Gitter, Sieb und Folie eine erhebliche Streuung des Elektronenstrahles verursachen würden. Da aber zur Bestimmung von Grenzspannungen eine genau definierte Geschwindigkeit unbedingt nötig ist, mußten die ersten Versuche der Orientierung hierüber dienen.

Zunächst wurde im Vakuum nach der Methode des elektrischen Gegenfeldes die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen nach Durchtritt durch die Sieblöcher untersucht. Raumladegitter und Folie waren gegenüber der Kathode auf + 220 Volt aufgeladen, während das Potential der Anode von − 220 Volt an steigend variiert wurde. Es zeigte sich, daß die Emission bei 0 Volt Gegenspannung, wo sie bei einer gewöhnlichen Glühelektrodenanordnung bereits das Maximum erreicht hat, erst allmählich einzusetzen begann. Danach beträgt für einen 220 Volt-Elektronenstrahl der Geschwindigkeitsverlust für langsame Elektronen bis etwa 50 Volt — siehe

[1]) O. Lehmann u. W. F. Osgood, Proc. Cambridge Phil. Soc. **22**, 731, 1925. — [2]) R. H. Dalton u. W. P. Baxter, Phys. Rev. (2) **29**, 248—251, 1927.

Fig. 3, Kurve II — etwa 220 Volt; für höhere Geschwindigkeiten ist er größer, da bei + 220 Volt Anoden(gegen)spannung noch keine Sättigung eintrat.

Weiter war es wichtig, den Einfluß der Folie hinsichtlich Intensitäts- und Geschwindigkeitsverminderung festzustellen. Kurve I ist die im Vakuum mit Folie erhaltene Strom-Spannungskurve für einen 220 Volt-Elektronenstrahl. Vergleicht man sie mit II, so ergibt sich, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, eine mittlere Intensitätsschwächung von

Anodenspannung	Elektronenstrom mit Folie	Elektronenstrom ohne Folie	Foliendurchlässigkeit
168 Volt	$8{,}15 \cdot 10^{-6}$ Amp.	$3 \cdot 10^{-4}$ Amp.	2,72 %
130	$5{,}45 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$	2,72
102	$3{,}50 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	3,50
70	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	4,70
36	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	2,50
		Mittel:	3,23 %

96 bis 97 %. Ein Geschwindigkeitsverlust kommt kaum in Frage; wohl aber lassen obige Daten auf eine selektive Durchlässigkeit der Celluloidfolie für Elektronen von 60 bis 80 Volt schließen.

Es wurde noch ein Elektronenstrahl bei 440 Volt Gitter-Folienspannung mit und ohne Folie untersucht, wobei für 250 bis 400 Volt-Elektronen erklärlicherweise ein geringerer Intensitätsverlust, nämlich etwa 80 %, konstatiert wurde. Für langsamere Elektronen erreichte er den oben berechneten Mittelwert.

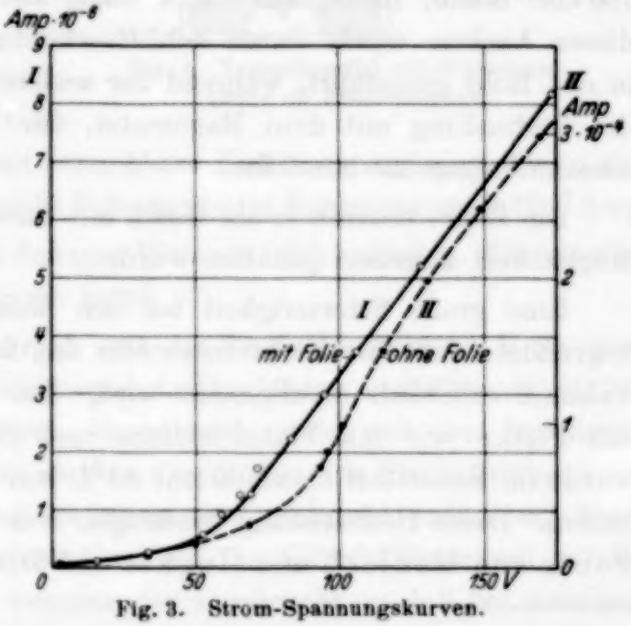


Fig. 3. Strom-Spannungskurven.

Obgleich nach diesen Ergebnissen mit einer annähernd einheitlichen Elektronengeschwindigkeit nicht zu rechnen war, wurde versucht, Sauerstoffmoleküle von $^3/_{10}$ mm Druck im Reaktionsgefäß mit 300 Volt-Elektronen zu bombardieren. Eine Druckänderung konnte während einer Zeit von 30 Minuten nicht beobachtet werden, was seine Ursache in der

beträchtlichen Verkleinerung des Elektronenstromes durch Sauerstoff (bis unter 10^{-7} Amp.) hatte. Damit ist gleichzeitig der Nachweis erbracht, daß die geringe Emission im Sauerstoff in erster Linie in einer Einwirkung der Sauerstoffmoleküle auf die Elektronen begründet ist und nicht, wie oft behauptet wird, einzig und allein durch eine Vergiftung der Elektronenquelle bedingt ist.

Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit erscheint jedenfalls diese Anordnung mit Lenard-Fenster sehr wenig geeignet wegen der Kleinheit der im Reaktionsraum erhaltenen Ströme bei den hier verwandten Spannungen, dann auch wegen der Inhomogenität der durch das Fenster hindurchgegangenen Kathodenstrahlen.

II. Versuche mit der Elektronenquelle im Reaktionsgefäß.

a) Versuchsanordnung. Zur Lösung der Aufgabe war es daher nötig, die Elektronenquelle in den Reaktionsraum zu verlegen, da nur so genügend starke und homogene Elektronenströme erhalten werden konnten. Die Erzeugung des Ozons durch diese Ströme wurde durch die mit der Bildung und Kondensation des Ozons durch flüssige Luft verbundene Druckabnahme festgestellt.

Das endgültig benutzte Versuchsrohr, das bei einer Länge von 20 cm und einem äußeren Durchmesser von 6 cm einen Rauminhalt von ungefähr 750 cm^3 besaß, hatte, wie Fig. 4 zeigt, zwei Rohransätze. Durch einen dieser Ansätze wurde durch Schliffverbindung die Elektronenanordnung in das Rohr eingeführt, während der andere mittels eines Dreiweghahnes die Verbindung mit dem Manometer, der Pumpe und dem Sauerstoffansammlungsgefäß herstellte.

Die Röhre tauchte in ein Gefäß mit flüssiger Luft, deren Niveau nach Möglichkeit konstant gehalten wurde.

Eine große Schwierigkeit bei den Messungen war in der Tatsache begründet, daß der Elektronenstrom im Sauerstoff gegenüber dem im Vakuum erheblich herabgesetzt wird. Bei allen Versuchen, die sowohl mit Platin- wie mit Platin-Iridium- und Oxydfäden ausgeführt wurden, wurde im Sauerstoff maximal nur 10% von der Emission im Vakuum erhalten. Diese Beobachtung bestätigte, was schon Franck und Herz[1]), Foote und Mohler[2]) und Hughes und Dixon[3]) in ihren grundlegenden

---

[1]) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 34, 1913. — [2]) P. G. Foote u. F. L. Mohler, Phys. Rev. (2) **15**, 555, 1920. — [3]) A. L. Hughes u. A. A. Dixon, ebenda (2) **10**, 495, 1917.

Arbeiten über Elektronenstoßversuche als die Messungen im Sauerstoff sehr erschwerend erwähnt haben. Bailey[1]) sieht die Erscheinung darin begründet, daß Elektronen, die sich in einem schwachen elektrischen Feld bewegen, in Sauerstoff und anderen elektronegativen Gasen die Neigung haben, Ionen zu bilden, indem sie sich bei etwaigen Zusammenstößen mit Molekülen an diese anlagern. Townsend[2]) schließt aus der Tatsache, daß der Energieverlust der Elektronen bei Zusammenstößen mit Sauerstoffmolekülen viel größer ist als mit Stickstoff- und Wasserstoffmolekülen, daß Sauerstoffmoleküle von einem starken, sich beträchtlich ausdehnenden elektrischen Feld umgeben seien, das anziehend auf die Elektronen wirke. Aber da nicht angenommen werden könnte, daß Sauerstoffmoleküle in ihrem Normalzustand positiv geladen seien, müßte es eine anziehende Kraft auf Elektronen geben, die eine besondere Eigenheit der Sauerstoffmoleküle darstelle.

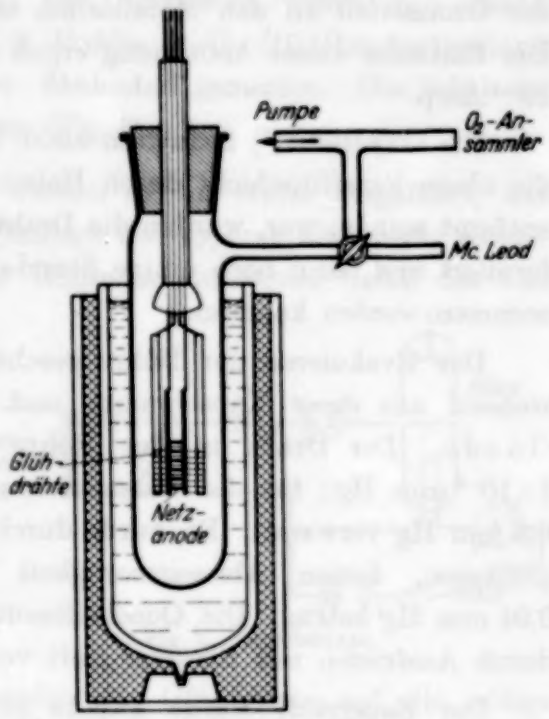


Fig. 4. Versuchsgefäß mit Elektronenquelle im Reaktionsraum.

Es wurde zunächst versucht, Platin als Material für den Glühdraht zu benutzen; die damit erreichbare Elektronenemission erwies sich jedoch als zu gering, sie lag bei 10 Volt angelegter Spannung unter 10^{-7} Amp.

Als geeignet zeigten sich dagegen Wehnelt-Glühkathoden. Ein einziger Oxydfaden freilich genügte noch nicht.

Brauchbare Messungen ergab erst die Te-Ka-De-Röhre 4 K 50, zwei etwa 6 cm lange, V-förmig ausgespannte Oxydfäden enthält und Ströme von etwa $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ Amp. lieferte. Besser noch erwies sich eine Anordnung von fünf 3 cm langen, 0,2 mm starken Oxydfäden mit Platin-Iridiumseele, die mittels kleiner Schrauben zwischen zwei senkrecht stehenden, 2 mm dicken Aluminiumstäben gespannt waren. Die Glühdrähte waren parallel und im Abstande von 2 mm voneinander angebracht, so daß bei etwaigem

[1]) V. H. Bailey, Phil. Mag. (6) **50**, 843, 1925. — [2]) J. S. Townsend, ebenda (7) **2**, 484, 1926.

Durchbiegen wegen der Wärmeausdehnung eine gegenseitige Berührung verhindert wurde. Um die Kathode befand sich als Anode in einer Entfernung von 2 bis 3 mm ein Gitter aus dünnem Nickelblech mit ausgestanzten rechteckigen Öffnungen (2×25 mm^2), wie es bei den Radioröhren vielfach üblich ist. Durch diese Elektrodenanordnung, bei der absichtlich eine kompakte zylinderförmige Anode aus Nickelblech vermieden wurde, konnte der Ozonzerfall an den Metallteilen auf ein Minimum reduziert werden. Die Emission dieser Anordnung ergab einen Elektronenstrom bis zu etwa 10^{-4} Amp.

Die Oxydfäden[1]) bedurften einer längeren Vorbehandlung. Nachdem die obere Paraffinschicht durch Heizen bei geringer Temperatur an Luft entfernt worden war, wurden die Drähte etwa 3 Stunden lang im Vakuum formiert und dann noch einige Stunden entgast, bevor sie in Betrieb genommen werden konnten.

Das Evakuieren der Röhre geschah durch ein Pumpenaggregat, bestehend aus einer Kapselpumpe und einer Quarzdiffusionspumpe nach Gaede. Der Druck in der Röhre vor den Versuchen betrug etwa $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg; für die Versuche wurde ein Sauerstoffdruck von etwa 0,3 mm Hg verwandt. Er wurde durch ein Vakuummeter nach Mc Leod gemessen, dessen Ablesegenauigkeit im gewählten Druckgebiet etwa 0,01 mm Hg betrug. Die Quecksilberdämpfe der Diffusionspumpe wurden durch Ausfrieren mit flüssiger Luft von der Röhre ferngehalten.

Der Sauerstoff wurde zwecks größter Reinheit elektrolytisch aus 30%iger Kalilauge zwischen zwei Platinblechen als Elektroden entwickelt. Er ging durch ein 30 cm langes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, das mittels Bunsenbrenner erhitztes Kupferoxyd enthielt, um etwaigen von der Kathode zur Anode hinüberdiffundierten Wasserstoff zu verbrennen. Weiter passierte das Gas zwei U-Rohre mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd zum Trocknen und ein mit Glaswolle gefülltes Rohr zur Entfernung eventueller Staubteilchen, und durchströmte schließlich als letzte Reinigungsmaßnahme ein Gefäß, das ständig mit flüssiger Luft gekühlt wurde.

Die für die Messungen erforderliche Beschleunigungsspannung lieferte eine 60 Volt-Pertrix-Anodenbatterie, da das Benutzen des Stadtnetzes seiner Unkonstantheit halber ausgeschlossen war. Die später angegebenen beschleunigenden Spannungen lagen zwischen Anode und dem *negativen*

[1]) Für die liebenswürdige Überlassung dieser Fäden sind wir der Te-Ka-De-Radioröhrenfabrik Nürnberg zu großem Dank verpflichtet.

Ende der Glühfäden. Dadurch wurde der Potentialabfall längs der Glühdrähte insofern eliminiert, als nun die gemessenen Spannungen eine obere Grenze für die Geschwindigkeit der wirksamen Elektronen darstellten.

Den Emissionsstrom zeigte ein Dosengalvanometer mit der Empfindlichkeit $1 \cdot 10^{-5}$ Amp. pro Skalenteil an. Die Heizung geschah durch eine Akkumulatorenbatterie von 8 Volt; der Heizstrom wurde mit einem Präzisionsinstrument der Siemens & Halske A.-G. (10 Ohm-Instrument) mit der Empfindlichkeit $1 \cdot 10^{-3}$ pro Skalenteil gemessen. Die Schaltung ergibt sich aus nachstehender Skizze (Fig. 5).

b) Messungen. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß zunächst eine bestimmte Sauerstoffmenge im Apparat abgesperrt wurde; dann wurde durch Eintauchen der Röhre in ein Dewar-Gefäß das Gas auf die Temperatur der flüssigen Luft gebracht, was eine beträchtliche Druckerniedrigung (35 bis 45% des Anfangsdruckes) zur Folge hatte, die mit dem Niveau der flüssigen Luft nicht unerheblich schwankte. Nachdem sich Temperaturgleichgewicht eingestellt hatte, wurden die Glühdrähte auf die nötige Temperatur (meist zwischen Rot- und Gelbglut) gebracht. Nun wurde durch Anlegen von Spannung der Elektronenstrom eingeschaltet, und dadurch, daß das gebildete Ozon sofort durch Kondensation aus der Entladungszone entfernt wurde, ergab sich ein dem chemischen Prozeß entsprechender Druckabfall; der Elektronenstrom wurde während der Messungen durch Regulierung des Heizstromes innerhalb 5% konstant gehalten.

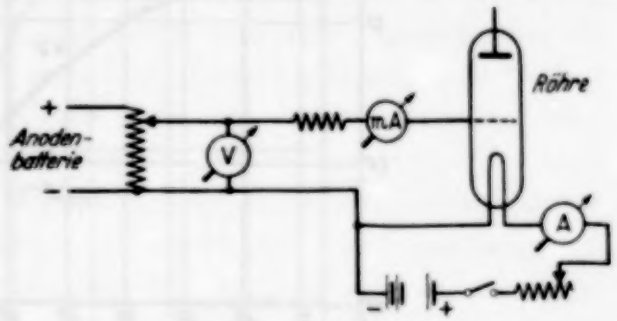


Fig. 5. Schaltskizze.

Vor den Versuchen wurde die ganze Apparatur auf weniger als 10^{-6} mm Hg-Druck ausgepumpt und mehrmals sorgfältig mit Sauerstoff durchspült. Auch wurde darauf geachtet, daß sie, um störende Gasabsorption durch Metallteile und Glaswände zu vermeiden, während der ganzen Zeit der Messungen, auch des Nachts, unter Hochvakuum blieb.

Vorversuche mit der erwähnten Te-Ka-De-Radioröhre 4 K 50 mit zwei etwa 6 cm langen V-förmig ausgespannten Oxyddrähten ergaben bei einer Elektronenstromstärke von $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ Amp. den Beginn einer Druck-

erniedrigung erst bei 18,6 Volt. Trägt man jedoch die Druckabnahme pro je 10 Minuten in Abhängigkeit von der Voltgeschwindigkeit der Elektronen auf (siehe Fig. 7, Kurve 2), so kann man aus der erhaltenen Kurve für den Beginn der Ozonbildung auf etwa 9 Volt extrapolieren.

Weiter führten Versuche mit der oben erwähnten Anordnung von fünf 3 cm langen und 0,2 mm starken Oxydfäden mit Platin-Iridiumseele; hier konnten schon bei einer Spannung von 7 Volt Elektronenströme von 0,1 mA erhalten werden.

Fig. 6 zeigt die Druck-Zeitkurve bei einem Elektronenstrom von $8 \cdot 10^{-5}$ Amp., aus der hervorgeht, daß kräftige Ozonbildung bei 12,5 Volt

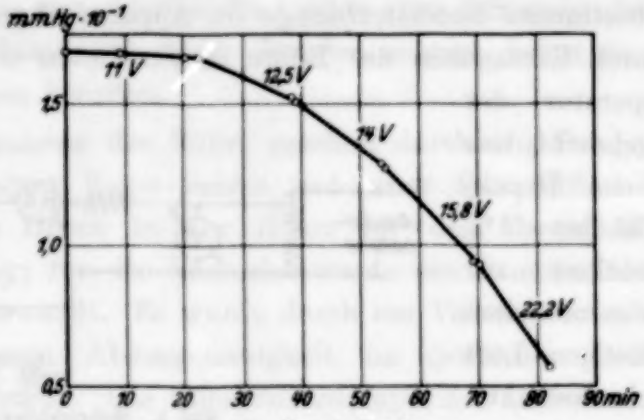


Fig. 6. Druck-Zeitkurve.

einsetzt. Eine nur zweimalige Druckmessung, nämlich zu Beginn und Ende jeder Voltstufe — wobei immer aus je drei Messungen das Mittel genommen wurde —, war insofern berechtigt, als durch mehr als 20 Versuche nachgewiesen war, daß für eine bestimmte Elektronengeschwindigkeit die Reaktionsgeschwindigkeit in dem Bereich zwischen $2{,}0 \cdot 10^{-1}$ und $0{,}6 \cdot 10^{-1}$ mm praktisch konstant war. Aus dem Kurvenmaterial wurden nicht die besonders gut zu extrapolierenden, sondern die am besten reproduzierbaren Kurven ausgewählt.

Wurde die Druckerniedrigung pro 10 Minuten in Abhängigkeit von der Voltzahl der Elektronen aufgetragen, so ergab sich Fig. 7, Kurve I. Um eine genaue Bestätigung zu haben, wurden Vergleichsmessungen bei möglichst derselben Emission ein- und zweimal wiederholt; sie ergaben nur unbedeutende Abweichungen. Interessant ist bei den Kurven die große Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Elektronenstrom, was wiederum auf die experimentelle Feststellung der Grenzspannung einen erheblichen Einfluß hat.

Die Emission der Oxydkathode stieg im Laufe der Zeit auf 0,9 bis $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ Amp. an. So gelang es, während darauf geachtet wurde, daß die Röhre so tief wie möglich in flüssige Luft tauchte, damit alles gebildete Ozon möglichst schnell kondensiert wurde, in mehreren Versuchsreihen noch bei 9,3 Volt eine deutliche Druckabnahme infolge Ozonbildung zu konstatieren; bei 7,8 Volt war dagegen sicher eine solche nicht mehr vorhanden.

Der Wert 9,3 Volt bedarf noch insofern einer Korrektur, als die Kontaktpotentialdifferenz zwischen der Oxydkathode und der Nickelanode berücksichtigt werden muß, die geschwindigkeitsvermindernd auf die

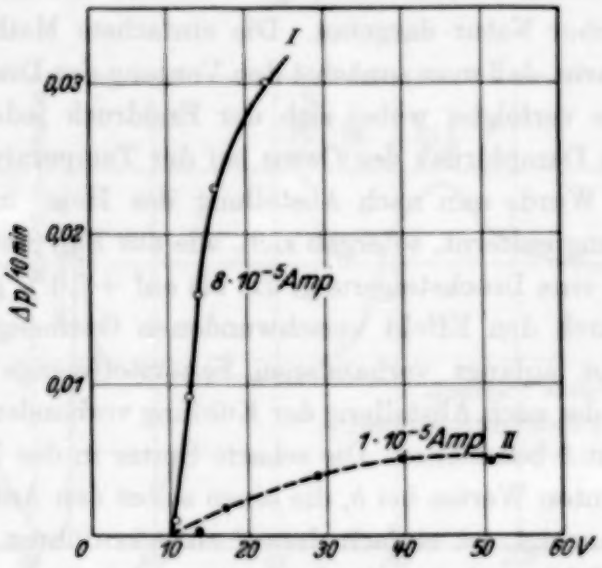


Fig. 7. Druckerniedrigung pro 10 Minuten in Abhängigkeit von der Voltzahl.

Elektronen einwirkt. Solche Kontaktpotentialdifferenzen zwischen Oxydkathoden und einer Nickelanode hat bereits Rothe[1]), und zwar nach der Methode der Verschiebung der Strom-Spannungscharakteristik, gemessen; Rothe fand für eine BO-Oxydkathode von Siemens & Halske mit besonders niedriger Austrittsarbeit gegen Nickel Volta-Potentialdifferenzen von etwa 2,7 Volt. Da jedoch diese Volta-Potentialdifferenz von der Natur der Oxydkathode stark abhängig ist, wurde an der hier benutzten Kathode nach der genannten Methode die Kontaktpotentialdifferenz noch direkt gemessen, was freundlichst Herr Dr. F. Klauer übernahm. Er fand in mehreren Versuchsreihen unter denselben Betriebsbedingungen der Röhre

[1]) H. Rothe, ZS. f. techn. Phys. **6**, 633, 1925.

— dabei lag, ebenso wie bei den Ozonbildungsmessungen, ein Spannungsgefälle von 1,7 Volt Heizspannung an den Enden der Glühkathode; das so gemessene Potential entspricht also den bei den Ozonbildungsmessungen vorhandenen Verhältnissen — als Mittel aus vier Versuchsreihen 2,87 Volt für die Volta-Potentialdifferenz zwischen der Glühkathode und der Nickelanode. Dieser Betrag ist also von den 9,3 Volt in Abzug zu bringen, so daß sich 6,4 Volt ergibt. Diese Spannung würde also einen oberen Grenzwert für das Dissoziationspotential vorstellen.

c) Nachweis des durch Elektronenstrom gebildeten Ozons. 1. Physikalische Methoden. Daß der chemische Prozeß wirklich in einer Ozonbildung bestand, wurde durch verschiedenartige Versuche sowohl physikalischer als auch chemischer Natur dargetan. Die einfachste Methode des Nachweises bestand darin, daß man zunächst den Vorgang der Druckerniedrigung bis zum Schlusse verfolgte, wobei sich der Enddruck jedesmal auf etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mm, dem Dampfdruck des Ozons bei der Temperatur der flüssigen Luft, einstellte. Wurde nun nach Abstellung des Heiz- und Elektronenstroms die Kühlung entfernt, so ergab sich, wie aus Fig. 8 ersichtlich, beim Wiedererwärmen eine Drucksteigerung, die bis auf + 10% genau gleich $^2/_3$ der gesamten durch den Effekt verschwundenen Gasmenge war. In der Figur ist der der anfangs vorhandenen Sauerstoffmenge entsprechende Druck mit *a*, der der nach Abstellung der Kühlung vorhandenen Ozonmenge entsprechende mit *b* bezeichnet. Die scharfe Spitze in der Kurve vor Eintreten des konstanten Wertes bei *b*, die einen selbst den Anfangswert überragenden Wert anzeigt, ist einfach darauf zurückzuführen, daß das nach Abstellung der Kühlung freiwerdende Ozon an den noch warmen Teilen der Heizelektrode und der anderen Metallstücke zunächst erwärmt wurde; erst nach deren Abkühlung stellte sich der konstante Endwert bei *b* ein. Daß der Ozondruck immer etwas höher war als die Theorie erfordert, lag vermutlich an einer kleinen Sauerstoffabgabe der Oxydfäden. Nur ein einziges Mal, nämlich bei einem der ersten Versuche mit der Röhre überhaupt, wurde etwa 30% zu wenig Ozon gefunden. Dies scheint in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Hallwachs[1]) zu sein, der das Verschwinden des Gases auf Absorption durch Elektroden und Glaswände deshalb zurückführte, weil der Ozongeruch sehr lange an Glasflächen haftet. Auf Grund eigener Versuche kann diese Annahme insofern bestätigt werden, als es mit einer gleich zu besprechenden, sehr empfindlichen chemischen Methode gelang, Spuren einer elektrolytisch entwickelten, anfangs $1 \cdot 10^{-2}$ mm

[1]) W. Hallwachs, Ann. d. Phys. (4) **30**, 602, 1909.

betragenden Ozonmenge noch nach etwa zehnmaligem Ausheizen und Auspumpen der ganzen Apparatur auf Hochvakuum nachzuweisen. Bei den späteren Messungen, die, wie oben erwähnt, immer etwas zuviel Ozon ergaben, war dann scheinbar eine Sättigung der absorbierenden Glasteile eingetreten.

Die gebildete Ozonmenge, die dem Druck bei b in Fig. 8 entspricht, mußte, wie nach dem Zerfall in Sauerstoff, einen auf den dreieinhalbfachen gesteigerten Druck ergeben. Das ließ sich leicht prüfen, da ja bekanntlich Ozon beim Erhitzen auf etwa 200° C schnell zerfällt. Es wurde zu diesem Nachweise deshalb das bei Zimmertemperatur befindliche Ozon mittels

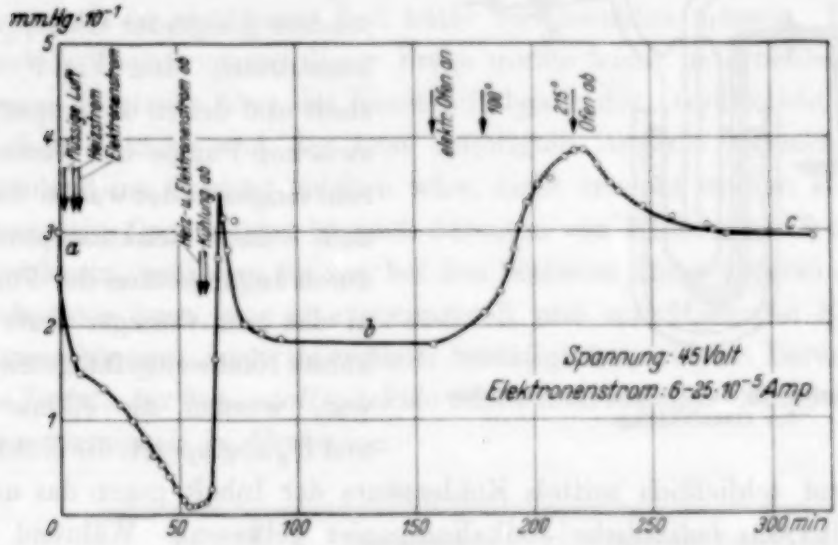


Fig. 8.

eines elektrischen Ofens, der, da das Entladungsrohr hängend angeordnet war, bequem von unten über die Röhre hinübergeschoben werden konnte, auf 200° C erhitzt. Der Ozonzerfall machte sich nach Entfernen des Ofens und Einstellen des Temperaturgleichgewichts durch einen Druckanstieg bemerkbar, der — vgl. Fig. 9, Kurventeil c — bis auf + 8% genau gleich der erwarteten Sauerstoffmenge war. Damit war die Annahme, daß etwa Wasserdampfbildung vorliegen könnte — wenngleich ein Freiwerden von Wasserstoff aus den Oxydfäden recht fragwürdig erschien —, ohne weiteres abgetan; denn bekanntlich zerfällt Wasser selbst bei der Temperatur der Knallgasflamme, also bei etwa 3000° C, nur zu 0,16%. Daß die Druckerhöhung ein wenig zu groß war, lag sicher am Freiwerden von durch die Glaswände absorbiertem Ozon.

2. Chemische Methode. Es sollte ursprünglich versucht werden, den Beginn der Ozonbildung auf chemischem Wege nachzuweisen, wobei natürlich nicht mit einer statischen, sondern einer Strömungsmethode hätte gearbeitet werden müssen. Zu diesem chemischen Nachweis des gebildeten Ozons wurde ihrer großen Empfindlichkeit halber die Jodkaliummethode gewählt. Es gelang Riesenfeld[1]), damit in einer Glaskugel von 22 cm^3 Inhalt noch $2{,}3 \cdot 10^{-6}$ mg Ozon nachzuweisen, wenn er das Gas in der Kugel mittels Preßluft durch eine Kapillare gegen einen Streifen feuchten Jodkaliumpapiers strömen ließ. Für den vorliegenden Fall wurde ein besonders geeigneter Glasapparat konstruiert, den Fig. 9 darstellt und der in die Apparatur zwischen Pumpe und Versuchsrohr eingeschaltet wurde. Nachdem das Reaktionsprodukt durch Ingangsetzen der Pumpe in das mit flüssiger Luft gekühlte Nachweisgefäß getrieben war, wurden die Hähne H_1 und H_2 abgesperrt, die Kühlung entfernt und schließlich mittels Kohlensäure der Inhalt gegen das unter dem Kapillarrohr befindliche Jodkaliumpapier geblasen. Während das Produkt eines einzigen Versuches noch keine Jodabscheidung erkennen ließ, wurde nach Aneinanderreihen von fünf Experimenten ein kleiner, aber deutlicher, gelblichbrauner Fleck sichtbar.

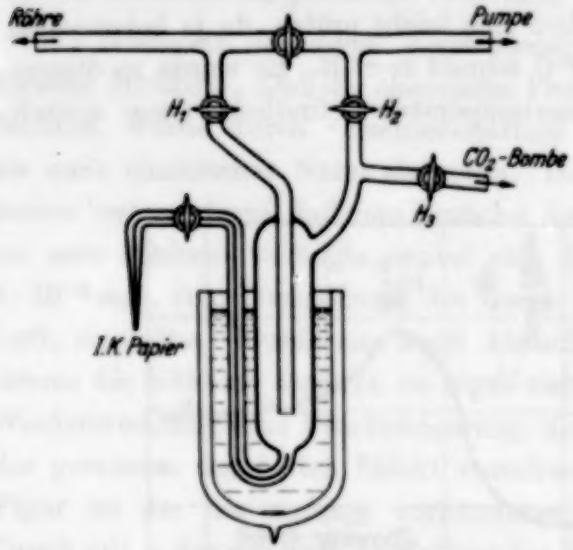


Fig. 9. Apparat für den chemischen Nachweis der Ozonbildung.

Immerhin zeigte sich, daß der Nachweis des Beginnes der Ozonbildung bei einer bestimmten Spannung durch die statische Methode der Druckabnahme dem dieser chemischen Methode wegen ihrer größeren Empfindlichkeit vorzuziehen war.

d) Fehlerquellen unter besonderer Berücksichtigung thermischer Ozonbildung. Die Erzeugung der Elektronen durch einen elektrisch geheizten Draht, der sich im Reaktionsraum befindet, hat den Nachteil, daß störende Nebeneffekte auftreten, die bei nicht großer Exaktheit der Messungen

[1]) E. H. Riesenfeld u. M. Beja, ZS. f. anorgan. Chem. **133**. 247. 1924.

leicht zu Fehlerquellen Anlaß geben können. So wurde beobachtet, daß bei etwas starker Heizung der Oxydfäden (Gelbglut) schon ohne eine Beschleunigungsspannung der Elektronen eine Druckerniedrigung eintrat, die, wenngleich sie die Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Voltstufen nur bis auf 20% erreichte, doch bei der Feststellung der Grenzspannung störend wirken mußte. Als Ursache dieser Erscheinung käme zweierlei in Betracht, entweder die Aufzehrung des Sauerstoffs durch den Glühdraht, d. h. chemische Bindung an die Erdalkalimetalle oder Ozonbildung nach Art des Effektes am glühenden Nernst-Stift als Folge der Elektronenemission. Letzteres erscheint plausibler, da sonst nach Espe[1]) eine allmähliche Steigerung der Emission im Laufe der Zeit im Gegensatz zu unseren Beobachtungen nicht hätte eintreten können, abgesehen davon, daß der Effekt dann auch in absehbarer Zeit hätte verschwinden müssen. Eine experimentelle Beantwortung dieser Frage mußte leider unterbleiben, weil eine genaue Kontrolle über die Sauerstoffabgabe der Oxyddrähte, die bei der starken Heizung und der jetzt benötigten längeren Versuchsdauer entscheidend ins Gewicht gefallen wäre, nicht erreicht werden konnte. Rein thermische Ozonbildung ist nach Arbeiten von Riesenfeld[2]) deshalb ausgeschlossen, weil man sie nur bei den höchsten Temperaturen gerade noch beobachten kann, was er experimentell und mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems auch theoretisch bestätigt hat. Unter Berücksichtigung des Zerfalls der Sauerstoffmoleküle erhält man folgende Ozongleichgewichtskonzentrationen in Prozenten:

T	Berechnet	Gefunden Vol.-% O_3
1000	$5{,}18 \cdot 10^{-10}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$
1500	$1{,}70 \cdot 10^{-7}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$
2000	$2{,}32 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$
2500	$1{,}13 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
3000	$3{,}12 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$
3500	$5{,}93 \cdot 10^{-5}$	
4000	$8{,}34 \cdot 10^{-5}$	

In besonderen, hier kaum in Betracht kommenden Fällen, wie bei den Devilleschen heißkalten Röhren[3]), kann es zu Übergleichgewichtskonzentrationen kommen, die die angegebenen, gefundenen Werte um das Tausend-

[1]) W. Espe, Wiss. Veröfftl. aus d. Siemens-Konzern **5**, 29 u. 46, 1927. — [2]) E. H. Riesenfeld, ZS. f. anorg. Chem., l. c. — [3]) E. H. Riesenfeld u. P. Otsubo, ZS. f. Elektrochemie **31**, 435, 1925.

fache und mehr übertreffen. Eine photochemische Ozonbildung kommt nach den Feststellungen von Coehn[1]), durch die gezeigt werden konnte, daß die ozonbildende Wirkung des Nernst-Stiftes durch Quarz nicht hindurchging, auch hier nicht in Frage.

Weiter wurde, erfreulicherweise nur bei der Anordnung mit fünf Glühdrähten, die Beobachtung gemacht, daß bei schwacher Heizung ein Drucksteigerungs-, bei starker der eben besprochene Druckerniedrigungseffekt einsetzte. Es ist selbstverständlich, daß bei den Messungen vor Anlegen der Spannung der Gleichgewichtszustand zwischen diesen beiden Effekten, der durch Verändern des Heizstromes ausbalanciert war, stets während einer Zeit kontrolliert war, die die eigentliche Versuchsdauer übertraf. Als Erklärung für die Druckzunahme möchte ich wegen der ziemlich starken Erwärmung der Glaswände beim Betriebe von mehreren Glühdrähten die Verdampfungsgeschwindigkeit der flüssigen Luft anführen. Denn trotz der kurzen Dauer der Versuche (maximal 1,5 Stunden) war das Niveau im Dewar-Gefäß immer um einige Zentimeter gesunken.

Möglicherweise kommt als Ursache für den Druckanstieg auch Ozonzersetzung in Frage. Welches aber auch die Ursache dieses Druckanstieges sein mag, hier ist sie belanglos, da sie, wie eben erwähnt, durch den Druckerniedrigungseffekt vor Beginn der Messungen kompensiert wurde.

e) Vergleich der Messungen mit denen anderer Beobachter und mit theoretischen Ableitungen. 1. Direkte Bestimmung der Minimalspannung der Ozonbildung und der Ionisation des Sauerstoffmoleküls. Nachdem die vorliegenden Messungen bereits abgeschlossen waren, erschien eine Arbeit von Henry[2]), „Über den Mechanismus der Ozonbildung aus Sauerstoff unter der Wirkung der Elektronenentladung." Der Verfasser maß außer der Druckänderung bei Beginn der Ozonbildung außerdem noch in drei verschiedenen Stromkreisen die Änderung der Stromstärke bei Eintreten der unelastischen Elektronenstöße (Anregungsspannung) und beim Eintreten verschiedener Ionisationen. Als Mittel aus den Stromstärkemessungen fand er Unstetigkeitsstellen bei 8,9, 14,1, 17,9 und 21,2 Volt, ferner Unstetigkeitsstellen in der Druckkurve bei 9,0, 17,4, 21,2 (und 24,8?) Volt. Er schreibt die Spannung von 8,9 bzw. 9 Volt der Anregungsspannung des Sauerstoffes ($O_2 \rightarrow O_2'$), die Spannung von 14,1 Volt der Ionisierungsspannung des Sauerstoffmoleküls ($O_2 = O_2^+ + e^-$), die Spannung von 17,9

[1]) A. Coehn, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **7**, 609, 1910. — [2]) L. A. M. Henry, Bull. Soc. Chim. Belg. **40**, 339, 1931.

bzw. von 17,4 Volt der doppelten Anregungsspannung, die Spannung von 21,2 Volt der Dissoziationsspannung des Moleküls bei dessen Zerfall in ein O-Atom und ein O^+-Ion ($O_2 = O + O^+$) zu. Hiernach läge also der Beginn der Ozonbildung bei einem Potential von 9 Volt und eine Steigerung der Ozonbildung bei 21,2 Volt, also der Dissoziation des Moleküls des Sauerstoffs in Atome und Ionen.

Dies Resultat über das Minimumpotential ist mit dem unseren in Übereinstimmung zu bringen, wenn man von dem von Henry gemessenen Potential die Volta-Potentialdifferenz in Abzug bringt, was Henry offenbar zu tun vergessen hat. Da er ebenfalls als Glühkathode einen mit einer Mischung von Barium- und Strontiumoxyd überzogenen Platindraht benutzt hat, dürfte der Volta-Effekt dieser Kathode gegenüber der Nickelanode von derselben Größenordnung gewesen sein, wie der hier und von Rothe (l. c.) gemessene, also 2 bis 3 Volt betragen haben. Dann aber folgt als Minimalpotential der Ozonbildung aus den Versuchen von Henry ebenfalls ein Wert von etwa 6,5 Volt.

Daß die gemachte Annahme zutreffend sein dürfte, geht aus dem von Henry gefundenen Werte für die Ionisationsspannung des Sauerstoffmoleküls von 14,1 Volt hervor. Denn nach neueren direkten Messungen[1]) sowohl wie aus Berechnungen aus den Bandenspektren des Sauerstoffs[2]) ist der exakte Wert für jene Spannung 12,5 bzw. 12,2 Volt. Danach hat also Henry auch diese Spannung um etwa 2 Volt zu hoch bestimmt, es ergibt sich aber der richtige Wert, wenn man auch hier die Voltaspannung subtrahiert. (Entsprechend dürfte der Wert von 21,2 Volt in 19,2 Volt umzuändern sein, was dem aus den Bandenspektren berechneten Werte entspricht.)

Auf die Arbeit von Wansbrough-Jones[3]), der erst bei 25 Volt eine Ozonbildung durch Elektronenstoß fand, braucht hier wohl nicht näher eingegangen zu werden.

2. Berechnung der Anregungsspannung (und der Ionisierungsspannungen) des Sauerstoffmoleküls aus den Bandenspektren. Da bei der Ozonbildung durch Elektronenstoß sowohl wie durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht keine Ionen entstehen, entspricht diesem Vorgang eine Anregung des Sauerstoffmoleküls.

---

[1]) J. T. Tate u. P. T. Smith, Phys. Rev. (2) **39**, 270, 1932. — [2]) R. S. Mulliken u. D. S. Stevens, ebenda **44**, 720, 1933. — [3]) O. H. Wansbrough-Jones, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 530, 1930.

Der sicherste Wert für diese Anregungsspanuung dürfte zur Zeit wohl aus spektroskopischen Daten, also aus den Bandenspektren abzuleiten sein, nachdem die komplizierten Verhältnisse in den Bandenspektren des Sauerstoffmoleküls vor allem durch die Arbeiten von Birge und Sponer[1]), Mulliken[2]) und Herzberg[3]) weitgehend geklärt erscheinen. Nach ihnen ist der Grundzustand des Sauerstoffmoleküls $^3\Sigma_g^-$ mit der Elektronenkonfiguration der äußeren Elektronen:

$$\begin{pmatrix} 2s\sigma & 3s\sigma & 2p\pi & 3p\sigma & 3d\pi \\ 2 & 2 & 4 & 2 & 2 \end{pmatrix}.$$

(Je zwei der vier übrigen Elektronen bilden bei jedem der Sauerstoffatome eine abgeschlossene K-Gruppe; sie kommen hier nicht in Betracht.)

Für die Ozonbildung kommt nun offenbar vor allem der Übergang aus dem Grundzustande in einen höheren Zustand in Frage, der den Schumann-Runge-Banden des Molekülspektrums des Sauerstoffs entspricht. Dieser Anregung kommt nach Herzberg[4]) der Vorgang $^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Sigma_u^-$ zu, wobei der angeregte Zustand die Konfiguration der äußeren Elektronen

$2s\sigma$	$3s\sigma$	$3p\pi$	$3p\sigma$	$3d\pi$
2	2	3	2	3

besitzt. Die Potentialkurve, die dieser Anregung bzw. Dissoziation zugehört, ist in Fig. 10[5]) in Kurve 4 wiedergegeben. Der tiefste Punkt dieser Kurve entspricht einem Anregungspotential von 6,09 Volt; zur direkten Dissoziation, und zwar in ein angeregtes und ein unangeregtes O-Atom, führt diese Kurve bei 7,05 Volt.

Die anderen Potentialkurven der Fig. 10 bedeuten folgendes: Die unterste Kurve 1 führt aus dem Grundzustand mit einer Dissoziationsarbeit von 5,09 Elektronenvolt zu zwei unangeregten O-Atomen. Diese, dem thermischen Zerfall (5,09 Elektronenvolt = 117,3 kcal) entsprechende Dissoziation kann aber durch Elektronenstoß aus dem Grundzustande des Sauerstoffmoleküls nicht herbeigeführt werden, da erfahrungsgemäß eine hinreichend starke Anregung der Atomschwingungen durch Elektronenstoß ausgeschlossen ist.

---

[1]) R. T. Birge u. H. Sponer, Phys. Rev. (2) **28**, 259, 1926. — [2]) R. S. Mulliken u. D. S. Stevens, ebenda (2) **28**, 259, 1926; R. S. Mulliken, ebenda **32**, 880, 1928. — [3]) G. Herzberg, ZS. f. Phys. **57**, 601, 1929. — [4]) G. Herzberg, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 223, 1929. — [5]) Die Abbildung ist bis auf die neueingezeichnete Kurve 4 dem Handbuch der Physik XXIII, S. 128. Berlin, Jul. Springer, 1933, entnommen (Artikel von W. de Groot und F. M. Penning).

Der Übergang von Kurve 1 nach Kurve 2 entspricht dem Bandenspektrum im sichtbaren Gebiete, das im Absorptionsspektrum des Sonnenlichtes durch die Atmosphäre auftritt, aber auch bei langen Absorptionswegen im Laboratorium erhalten wird. Dies Spektrum besitzt einmal nur eine geringe Intensität entsprechend dem Übergang $^3\Sigma \rightarrow {}^1\Sigma$, ferner führt dieser Übergang nur zu relativ schwach, d. h. mit niedrigen Quantenzahlen schwingenden Zuständen. Da nun die Wahrscheinlichkeit der Anregung durch Elektronenstoß der der Anregung durch Strahlung weitgehend parallel geht, wird man wohl durch Elektronenstoß einen Übergang von Kurve 1 in 2 erzwingen können, aber nur die Umgebung der Minima der Kurve erreichen und somit keine Dissoziation erhalten. Dasselbe gilt in gewisser Weise für den Übergang in die Kurve 3, welchem ein im Quarzultraviolett im Gebiet von 2600 bis 2400 Å gelegenes, sehr schwaches Absorptionsspektrum entspricht, das Herzberg[1]) gefunden hat.

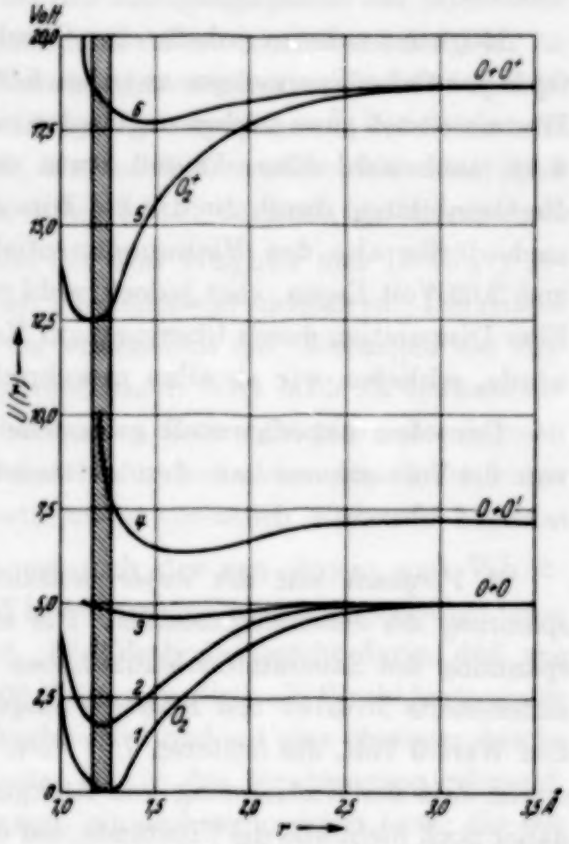


Fig. 10. Potentialkurven des Sauerstoffmoleküls.

Auch der Übergang in diese Kurve durch Elektronenstoß dürfte, selbst wenn er eintritt, aus demselben Grunde wie bei Kurve 1 nicht zu einer Dissoziation führen, wenn auch das Minimum dieser Kurve 3 dem Dissoziationspotential sehr nahe liegt.

Die Kurve 5 entspricht dem ionisierten Sauerstoffmolekül O_2^+, die Kurve 6 dem angeregten ionisierten $O_2^{+\prime}$-Molekül. Bei hinreichender Anregung der Schwingungen führen beide Kurven zu der Dissoziation in ein O- und ein O^+-Atom.

Eine Ozonbildung wird in erster Linie eintreten beim Zerfall des Moleküls in O-Atome. Ein solcher Zerfall durch Elektronenstoß erscheint nach

[1]) G. Herzberg, Naturwissensch. **20**, 577, 1932.

dem oben diskutierten Potentialkurvenbild gewährleistet durch Übergang vom Grundzustand des O_2-Moleküls auf ein Gebiet der Kurve 4, das höher liegt als die Dissoziationsarbeit von 7,05 Volt. Ebenso wird natürlich eine Ozonbildung bei Übergang in Kurve 6 eintreten bei Potentialen oberhalb von 18,7 Volt.

Möglich erscheint jedoch eine Ozonbildung auch durch Anregung des O_2-Moleküls bei Spannungen zwischen 6,09 und 7,05 Volt mit nachfolgendem Zusammenstoß eines solchen angeregten mit einem unangeregten O_2-Molekül, wenn auch wohl dieser Prozeß etwas weniger Wahrscheinlichkeit hat als die Ozonbildung durch die direkte Dissoziation bei Kurve 4 oder 6. Hiernach dürfte also das Minimumpotential für Ozonbildung zwischen 6,09 und 7,05 Volt liegen, eher jedoch wohl in der Nähe des letzteren Wertes. Eine Dissoziation durch Übergang auf Kurve 3, die nur 5,09 Volt erfordern würde, schließen wir als allzu unwahrscheinlich aus.

Der oben experimentell gefundene Wert für das Minimumpotential von 6,4 Volt stimmt mit den so theoretisch erschlossenen Werten hinreichend überein.

3. Vergleich mit den experimentellen Bestimmungen der Anregungsspannung des Sauerstoffmoleküls. Die ersten Messungen der Anregungsspannung des Sauerstoffmoleküls haben einerseits Franck und Hertz[1]), andererseits Mohler und Foote[2]) ausgeführt. Die ersteren fanden dafür den Wert 9 Volt, die letzteren 7,87 Volt. Beide Arbeiten stammen aus der ersten Zeit der Bestimmung von Anregungsspannung und berücksichtigen daher noch nicht alle die Umstände, auf die man später aufmerksam wurde, und können daher noch nicht die höchste Genauigkeit beanspruchen. So ist die Volta-Spannung zwischen dem heißen Glühdraht und der kalten Anode nicht berücksichtigt; freilich ist diese im Vakuum für heißes gegen kaltes Platin nach Rothe[3]) nicht sehr hoch und beträgt nur einige Zehntel Volt: Es wäre aber sehr wohl möglich, daß sie im Sauerstoff, auch in solchem von geringem Druck, der ja schon die Elektronenemission sehr stark herabsetzt (siehe S. 432), wesentlich größer ist. Jedenfalls entspricht auch beim Stickstoff weder der von Franck und Hertz gemessene Wert von 7,5 Volt, noch der von Mohler und Foote gemessene Wert von 8,25 Volt der kleinsten Anregungsspannung beim Stickstoff; diese beträgt vielmehr

[1]) J. Franck u. G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 34, 1913. — [2]) F. L. Mohler u. P. D. Foote, Bureau of Standards publicat. Nr. 400, 14. Oktober 1920; Phys. Rev. (2) **15**, 555, 1925. — [3]) H. Rothe, ZS. f. techn. Phys. **6**, 633, 1925.

nach Smith[1]) 6,3 Volt, nach Meier-Leibnitz und Sponer[2]) 6,7 Volt. Der aus den Bandenspektren entnommene theoretische Wert beträgt nach Weigel und Fischer[3]) und nach Herzberg und Sponer[4]) 6,1 Volt, also 2 Volt weniger als man früher angenommen hatte. Es liegt daher nicht fern, daß ähnlich wie der Wert der Anregungsspanne des Stickstoffs auch der des Sauerstoffs in den genannten Arbeiten rund 1 bis 2 Volt zu hoch gefunden ist. Daß solche Abweichungen möglich sind, dafür spricht auch, daß bei Mohler und Foote die Ionisierungsspannung des Stickstoffmoleküls statt zu 15,6 zu 16,9 Volt, die des Sauerstoffmoleküls statt 12,3 zu 15,4 Volt, beide also ebenfalls 1 bis 2 Volt zu hoch gefunden sind.

Ähnliche Bedenken dürfte wohl der von Hughes und Dixon[5]) gefundene Wert von 9,2 unterliegen, der zweifellos viel zu hoch ist. Die Arbeit dieser Autoren stammt noch aus der ersten Zeit der Messungen der Anregungspotentiale (die Verfasser sprechen jenen Wert noch als Ionisationspotential an), als die möglichen Fehlerquellen noch nicht hinreichend genau bekannt waren. Es weichen auch daher die für die anderen Gase gefundenen Werte von den später genauer bestimmten wesentlich ab.

Nach einer anderen Methode, nämlich der von Jones und Whiddington[6]), haben Roberts und Whiddington[7]) die Anregungsspannung von Sauerstoffmolekülen bestimmt. Die Methode besteht darin, daß aus einem Elektronenstrahl von etwa 100 Volt magnetisch ein Strahl bestimmter Elektronengeschwindigkeit ausgeblendet wird und auf eine photographische Platte fällt. Wird ein sehr verdünntes Gas in den Strahlengang gebracht, so wird ein Teil der Moleküle angeregt, ein anderer ionisiert usw ; die Geschwindigkeit eines Teiles der Elektronen des Strahles wird dabei um den Betrag der Anregungsspannung, der Ionisierungsspannung usw. verkleinert. Diese Elektronen beschrieben daher in dem Magnetfeld eine andere Kreiskurve und zeichnen auf der photographischen Platte an anderer Stelle wie vorher eine Linie ein. Die Differenz dieser neuen Linie gegenüber der primären entspricht dem Geschwindigkeitsverlust, der in Volt ausgerechnet wird. Der Vorteil der Methode ist vor allem der, daß zusätzliche Potentialdifferenzen keine Rolle spielen. Nach dieser Methode glauben die genannten

---

[1]) H. D. Smith, Phys. Rev. (2) **14**, 409, 1919. — [2]) H. Meier-Leibnitz u. H. Sponer, ZS. f. Phys. **89**, 431, 1934. — [3]) W. Weigel u. H. Fischer, ZS. f. Phys. **89**, 283, 1925. — [4]) G. Herzberg u. H. Sponer, ZS. f. phys. Chem. (B) **26**, 1, 1934. — [5]) A. Ll. Hughes u. A. A. Dixon, Phys. Rev. (2) **10**, 495, 1917. — [6]) H. Jones u. R. Whiddington, Phil. Mag. (7) **6**, 889, 1928. — [7]) J. E. Roberts u. R. Whiddington, Proc. Leeds Phil. and Lit. Soc. **2** (Teil 1), 12, 1929.

Autoren, für Sauerstoff eine Anregungsspannung von 8,5 Volt und eine Ionisierungsspannung von 12,9 Volt ihren Messungen entnehmen zu können. Es ist jedoch mißlich, daß das Maximum, das dem primären Strahl entspricht, in der photometrischen Auswertung der Kurve allzu groß gegenüber den anderen Maximis wird und außerdem in der Fig. 1 der genannten Arbeit nicht symmetrisch liegt. Die Auswertung dieser Kurven ist daher nicht so sicher, wie man annehmen könnte. Eine eigene Auswertung der Kurven der Abbildung der Arbeit ergibt für die Anregungsspannung 7,1 statt 8,5 Volt, wenn man den Abstand der Maxima der Ionisierungs- und der Anregungsspannung wie in der Figur gleich 12,9 — 8,5 = 4,4 Volt setzt und statt des Wertes 12,9 Volt für die Ionisierungsspannung den richtigen Wert 12,2 Volt. Dieser Wert von 7,1 Volt kommt dem hier für die Ozonbildung gefundenen von 6,5 Volt schon wesentlich näher.

Messungen der Anregungsspannung und Ionisierungsspannung des Sauerstoffmoleküls sind ferner von Boucher[1]) vorgenommen, und zwar der ersteren nach der Franck-Hertzschen Methode des unelastischen Elektronenstoßes, jedoch mit periodisch mit steigender Spannung wiederholter Anregung. Hier fallen bei Bestimmung der Spannung zwischen zwei Anregungsmaximis die bei Auswertung der ersten Potentialdifferenz von 0 an gerechneten störenden Werte der Volta-Differenz, der der jeweiligen Temperatur des Glühdrahtes entsprechenden Geschwindigkeit der austretenden Elektronen usw. aus. Boucher findet so 8 Volt für das Anregungspotential. Wertet man jedoch die in seiner Abhandlung wiedergegebenen Kurven möglichst exakt aus, so findet man wesentlich weniger, nämlich etwa 7,3 Volt. Der nach der Lenardschen Methode gefundene Wert von 14,0 Volt für die Ionisierungsspannung ist gegenüber dem richtigen von 12,3 Volt ebenfalls erheblich zu hoch.

Eine etwas indirekte Bestimmung der Anregungsspannung des Sauerstoffmoleküls hat Dalton[2]) ausgeführt, indem er das Minimumpotential bestimmte, bei dem Sauerstoff aktiviert wird, sodaß er Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydiert. Es wurde sowohl die Strompotentialkurve nach der Methode von Franck-Hertz aufgenommen, sowie der Beginn der Druckabnahme bei Auftreten der Oxydation gemessen. Die angewandten Sauerstoffdrucke liegen zwischen 0,05 bis 0,4 mm Hg-Druck. Das Einsetzen der Druckabnahme war recht unscharf, ebenso zeigten die Strom-Potentialkurven

---

[1]) P. G. Boucher, Phys. Rev. (2) **19**, 189, 1922. — [2]) R. H. Dalton, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 2366, 1929.

keinen besonders scharfen Knick. Dalton gibt als Mittel aus diesen Messungen 7,9 Volt an, einen Wert, der wegen des Potentials der Calciumglühelektrode gegen die Platinanode, das zu 0,9 Volt bestimmt wurde, korrigiert ist. Man kann jedoch aus den mitzuteilenden Kurven ebensogut den unkorrigierten Wert von 7,5 Volt herauslesen, der dann also korrigiert 6,6 Volt ergeben würde. Überhaupt wäre ja wohl nicht der Mittelwert, sondern der kleinste der von Dalton gefundenen Werte der richtige, der dem eben angegebenen Wert auch nachkommt.

4. Ozonbildung durch ultraviolette Strahlung. Zur Aufklärung über das Minimumpotential der Ozonbildung können auch die Untersuchungen über die photochemische Ozonbildung beitragen, da bekanntlich die Anregungswahrscheinlichkeit durch Strahlung der durch Elektronenstoß weitgehend entspricht. Diese photochemische Ozonbildung ist von Bonhoeffer und Harteck[1]) eingehend diskutiert worden.

Die Bildung von Ozon durch ultraviolette Strahlung ist von mehreren Autoren[2]) untersucht worden. In Sauerstoff von Atmosphärendruck erhielt Regener mit der Strahlung eines kondensierten Aluminiumfunkens eine stationäre Ozonkonzentration von 2,2%; die Hauptintensität eines solchen Aluminiumfunkens liegt im Ultraviolett zwischen 1719 und 1884 Å, entsprechend 7,2 und 6,6 Volt. Diese Werte stimmen also mit den aus den Bandenspektren abgeleiteten Werten und der hier experimentell gefundenen Spannung sehr gut überein. Die genaue langwellige Grenze der ozonbildenden Strahlung ist nicht genau bestimmt. Jedoch läßt sich sagen, daß Strahlung mit einer größeren Wellenlänge als 2420 Å (entsprechend 117,3 kcal oder 5,09 Volt) nur angeregte O_2'-Moleküle der Potentialkurven 2 bzw. 3 (Fig. 10) liefern könnte, die aus den oben angeführten Gründen keine Ozonbildung herbeiführen dürften. Nun hat allerdings Warburg noch Ozonbildung durch Strahlung der Wellenlängen 2070 und 2530 Å erhalten, allerdings nur bei hohen Sauerstoffdrucken von etwa 100 Atm. Hier dürfte die Einwirkung des Lichtes auf O_4-Moleküle stattfinden, die nach Finkelnburg[3]) als lockere, durch van der Waalssche Kräfte gebundene doppelte Sauerstoffmoleküle bei den hohen Drucken vorhanden sind. Bonhoeffer und Har-

---

[1]) K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, Grundlagen der Photochemie, Dresden u. Leipzig 1933, S. 251—253. — [2]) E. Warburg, Berl. Ber. 1912, S. 216; 1914, S. 372; ZS. f. Elektrochem. **27**, 133, 1921; Handb. d. Experimentalphysik **18**, 640, Leipzig 1928; F. Weigert, ZS. f. phys. Chem. **80**, 78, 1912; E. Regener, Ann. d. Phys. **20**, 1033, 1906; vgl. auch Ph. Lenard, ebenda **1**, 486, 1900. — [3]) W. Finkelnburg u. W. Steiner, ZS. f. Phys. **79**, 69, 1932; W. Finkelnburg, ebenda **90**, 1, 1934; **96**, 699, 1935.

teck vermuten, daß für die Wirkung der Strahlung der Wellenlänge von 2530 Å die Reaktion

$$(O_2 \cdot O_2) + h\nu = O_2' + O_2$$

in Frage kommt, also ein angeregtes O_2'-Molekül entsteht, das dann zur Ozonbildung führt über die Reaktion

$$O_2 + O_2 = O_3 + O.$$

Für Strahlung der Wellenlänge 2070 Å halten sie die Reaktion

$$(O_2 \cdot O_2) + h\nu = O_2' + 2\,O_{normal}$$

oder

$$(O_2 \cdot O_2) + h\nu = O_3 + O_{normal}$$

für wahrscheinlich.

Bei der Ozonbildung durch Strahlung einer Quecksilberlampe bei Atmosphärendruck dürfte es nach Bonhoeffer und Harteck vielleicht die Linie der Wellenlänge 1849 Å sein, die wirksam ist; ihr entsprechen 6,3 Volt. Sie erzeugt also ein angeregtes Molekül der Potentialkurve 4 mit sechs Schwingungsquanten. Das steht mit dem über die Wirkung der Elektronenstöße Gesagten durchaus in Übereinstimmung.

Jedenfalls geht aus diesen Angaben über die photochemische Ozonbildung mit Sicherheit hervor, daß für die Ozonbildung eine Dissoziation des Sauerstoffmoleküls in ein angeregtes und ein unangeregtes Atom bei 7,05 Volt nicht unbedingt erforderlich ist, sondern daß auch schon angeregte Sauerstoffmoleküle der Potentialkurve 4 nach Zusammenstoß mit einem normalen Sauerstoffmolekül Ozon bilden können.

5. Zusammenhang des Minimumpotentials der Ozonbildung mit der Dissoziationswärme des Sauerstoffmoleküls. Eine direkte Messung der Dissoziationswärme des Sauerstoffmoleküls hat nur Copeland[1]) ausgeführt, indem er die Wärmetönung bei der Wiedervereinigung von O-Atomen maß; er fand dafür 131 kcal (entsprechend 5,7 e-Volt). Eine sehr große Genauigkeit scheint dieser allerdings schwierigen Messung jedoch wohl nicht zuzukommen.

Dagegen gibt es eine um so größere Zahl[2]) mehr oder weniger indirekter Berechnungen der Dissoziationsenergie teils aus thermischen Daten, vor allem aber aus den Bandenspektren. Die so erhaltenen Werte schwanken

---

[1]) L. C. Copeland, Phys. Rev. (2) **36**, 1221, 1930. — [2]) Literatur siehe bei Copeland unter [1]).

innerhalb weiter Grenzen, sie liegen zwischen 253, ja 413 kcal bis herab zu 110 kcal und weniger; im allgemeinen zeigen die Werte mit fortschreitender Aufklärung der komplizierten Verhältnisse bei den Bandenspektren eine Tendenz zur Abnahme.

Durch die neueren Untersuchungen scheint nun die Frage endgültig geklärt zu sein. Herzberg[1]) zeigte, daß der $^3\Sigma_u^-$-Zustand bei einem Elektronenstoßpotential von 7,05 Volt in ein normales $2\,p\,^3P_2$-O-Atom und ein angeregtes $2\,p\,^1D_2$-O′-Atom dissoziiert. Die Spannung nun, die nötig ist, um ein normales O-Atom in ein angeregtes O′-Atom zu überführen, konnte Frerichs[2]) aus spektroskopischen Daten des Sauerstoffatoms zu 1,96 Volt berechen. Dann ergibt sich die Dissozitionsarbeit des Sauerstoffmoleküls in zwei normale, unangeregte O-Atome zu 7,05 − 1,96 = 5,09 Volt. Dem entspricht eine Wärmetönung von 117,3 kcal.

Das Minimumpotential der Ozonbildung liegt also höher, als der Dissoziationswärme des Sauerstoffmoleküls entspricht, sowohl, wenn die Ozonbildung über angeregte O_2'-Moleküle erfolgt, deren Bildung ein Minimumpotential von 6,09 Volt erfordert, als auch, wenn sie durch den Zerfall des Sauerstoffmoleküls in O- und O′-Atome, die erst bei 7,05 Volt gebildet werden, eintritt. Die direkte Dissoziation in zwei unangeregte O-Atome durch Elektronenstoß bei 5,09 Volt kommt aus den oben auseinandergesetzten Gründen kaum in Frage.

Zusammenfassung.

Es wurde das Minimumpotential für die Ozonbildung durch Elektronenstoß bestimmt und zu 6,3 Volt gefunden, also wesentlich niedriger als der von Henry gefundene Wert von 8,9 Volt. Die Differenz scheint im wesentlichen darauf zurückzuführen zu sein, daß die Volta-Potentialdifferenz bei den Versuchen von Henry nicht berücksichtigt ist. Eine eingehende Diskussion der Bandenspektren des Sauerstoffmoleküls und der aus ihnen abgeleiteten Potentialkurven ergab als Werte der Spannungen, die eine Ozonbildung herbeiführen können, Werte zwischen 6,09 und 7,05 Volt. Für die Ozonbildung der angeregten O_2'-Moleküle kommen hiervon die Spannungen unter 7,05 Volt in Betracht, für die Ozonbildung durch den Zerfall des Sauerstoffmoleküls in ein angeregtes und ein unangeregtes O-Atom ein Elektronenstoßpotential von 7,05 Volt. Das steht also mit

[1]) G. Herzberg, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 223, 1929. — [2]) R. Frerichs, Phys. Rev. (2) **36**, 398, 1930.

dem hier gefundenen Minimumpotential für die Ozonbildung von 6,8 Volt in hinreichender Übereinstimmung. Eine weitere Diskussion der experimentell bestimmten Anregungspotentiale des Sauerstoffmoleküls ergab, das die früher gefundenen Werte von 8 bis 9 Volt offenbar zu hoch sind, daß man vielmehr auf einen kleineren Wert von 6 bis 7 Volt schließen muß. Ein solcher Wert zwischen etwa 6,6 bis 7,2 Volt für das Minimumpotential der Ozonbildung folgt ferner aus den Messungen der photochemischen Ozonbildung durch ultraviolette Strahlung. Das so festgelegte Minimumpotential für die Ozonbildung durch Elektronenstoß liegt also 1 bis 2 Volt über dem Wert für die Dissoziationswärme des Sauerstoffmoleküls, der der jetzt sichergestellte Wert von 117,3 kcal oder 5,09 e-Volt zukommt. Dieser Unterschied beruht bekanntlich darauf, daß bei der thermischen Dissoziation des Sauerstoffmoleküls zwei normale, unangeregte O-Atome entstehen während bei der Aufspaltung des Sauerstoffmoleküls durch Elektronenstoß ein angeregtes und ein unangeregtes O-Atom gebildet wird.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

Versuche zur Bestimmung von Natur und Reichweite der bei den Hoffmannschen Stößen wirksamen Strahlenpartikel (Stoßstrahlung).

Von **Heinz Nie** in Königsberg, Pr.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1936.)

Unter Verwendung der Drehkondensatorkompensationsmethode nach Steinke und Gastell wurden mit einer Ionisationskammer Registrierungen von Hoffmannschen Stößen bei verschiedenen Panzeranordnungen durchgeführt. Orientierende Messungen ergaben große Unterschiede bei Aufstellung der Kammer in verschiedenartigen Umgebungen (Zimmerwände). — In einer Kammeraufstellung, bei der der Nullgang (Stoßhäufigkeit bei offener Kammer) nur 10% des optimalen Wertes betrug, wurden die Stoßauslösungskurven (Abhängigkeit der Stoßhäufigkeit von der Panzerstärke) für verschiedene Substanzen aufgenommen. Das Maximum ergibt sich

für Pb bei 4 bis 5 cm Dicke,
„ Fe „ 10 „ 15 „ „
„ Al „ mehr als 50 „ „

Die Stoßgrößen zeigen bei wachsender Panzerstärke nur sehr geringfügige Verlagerungen. Bei Pb liegen sie im Mittel etwas höher als bei Fe. Es wird der Einfluß der Panzerteile untersucht und wahrscheinlich gemacht, daß die (bei Stößen) primäre Strahlung stark senkrecht gerichtet einfällt.

§ 1. Charakterisierung der Stöße und Problemstellung.

Zur Registrierung der Ultrastrahlung mit Ionisierungskammern verwendet man seit einer Reihe von Jahren eine Nullmethode[1]). Sie besteht darin, daß die Aufladung der Elektrode durch die stetige gleichmäßige Erzeugung einer Gegenladung möglichst voll kompensiert wird. Die Bewegung des Elektrometerfadens wird in diesem Falle nur noch durch die Schwankungen der Ionisation, d. h. durch die Schwankungen der in die Kammer einfallenden Strahlungsintensität und gegebenenfalls durch die Schwankungen in der Erzeugung der Gegenladung hervorgerufen.

Von diesen Schwankungen hebt sich jedoch eine Gruppe von ruckweisen Bewegungen des Elektrometerfadens scharf ab: die sogenannten Stöße, auf die Hoffmann im Jahre 1929 zum ersten Male aufmerksam gemacht hat[2]). Hierbei handelt es sich um Ladungsabscheidungen der Größe 10^6 bis 10^9 e innerhalb ganz kurzer Zeit. Obwohl der Stoß in der Kammer meist noch eine Abscheidungszeit von mehreren Sekunden

[1]) Erstmals von G. Hoffmann angewandt. — [2]) Physiker-Kongreß, Zürich 1929; beobachtet wurden sie von ihm bereits 1927 bei Messungen im hiesigen Institut.

braucht[1]), so liegt doch die durch ihn hervorgerufene zusätzliche Aufladung im Mittel in der Größenordnung der allgemeinen Ionisation, fällt also bei der oben skizzierten Nullmethode sehr deutlich aus der Reihe der sonstigen Schwankungen heraus. Zudem zeigt es sich (und dies ist eins der Hauptkriterien zur Identifizierung als „Stoß"), daß diese zusätzlichen Aufladungen nur in einer Richtung, nämlich der der allgemeinen Ionisation vorkommen, also keineswegs als statistische Schwankungen der letzteren zu deuten sind. Die zeitlichen Abstände des Auftretens der Stöße lassen sich nach den Regeln des Zufalls beschreiben.

Es sind nun folgende wichtige Entdeckungen, die den Zusammenhang der Stöße mit der kosmischen Ultrastrahlung und mit neuartigen Atomkernausstrahlungen sicherstellen:

1. Versuche, die mit solchen vollkompensierten Ionisationskammern im Bergwerk unter 400 m Gestein angestellt worden sind, zeigen, daß dort keine Stöße mehr auftreten [Hoffmann und Pforte[2])]. Damit ist der Nachweis erbracht, daß die Stöße ihre Entstehung mehr oder weniger mittelbar der Ultrastrahlung verdanken. Neuere Forschungen[3]) lassen auch vermuten, daß die Häufigkeit der Stöße mit zunehmender Höhe über dem Meeresspiegel sehr stark ansteigt.

2. Versuche mit gepanzerten und ungepanzerten Ionisationskammern zeigen, daß das Auftreten der Stöße wesentlich an das Vorhandensein eines Panzers geknüpft ist [Steinke und Schindler[4])]. Sie fanden bereits, daß die Stoßhäufigkeit sich verzehnfachte, wenn die offene Kammer allseitig mit 10 cm Pb umgeben wurde. Das heißt aber, der Entstehungsort der die Stöße[5]) verursachenden Strahlung ist die Materie in der Umgebung

---

[1]) Je nach den Raum-, Feld- und Sättigungsverhältnissen in der Ionisationskammer. — [2]) W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **65**, 92, 1930; G. Hoffmann u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **31**, 347, 1930. — [3]) E. G. Steinke, A. Gastell u. H. Nie, Naturwiss. **21**, 898, 1933 (Barometereffekt); C. G. Montgomery u. D. D. Montgomery, Phys. Rev. (2) **47**, 429, 1935; R. D. Bennett, G. S. Brown u. H. A. Rahmel, ebenda **47**, 437, 1935. — [4]) E. G. Steinke u. H. Schindler, ZS. f. Phys. **75**, 115, 1932; Naturwiss. **20**, 491, 1932. — [5]) Der Begriff „Stoß" wird in diesem Zusammenhang in der Literatur zur Zeit bereits in dreifachem Sinne gebraucht. Man meint damit nämlich: 1. die stoßweise Ionisation, also die plötzliche Bildung und Abscheidung extrem großer Ionenmengen („Ionisationsstöße", „Stoßgröße" usw.); 2. die Gesamtheit der Strahlenpartikel, die die Ionisation hervorrufen („Reichweite, Richtung der Stöße", „Stoßgarbe", „Stoßstrahler"); 3. den Atomkernprozeß, bei dem diese Strahlenpartikel erzeugt werden („Stoßprozeß"). — Um Verwirrungen von vornherein aus dem Wege zu gehen, wird in der vorliegenden Arbeit der Begriff „Stoß" nur im ersten Sinne gebraucht, in Anlehnung an den ursprünglichen Sinn (Hoffmann): Sprung des Elektrometerfadens.

der Ionisationskammer. Die Ultrastrahlung löst also in den Atomkernen diese „Stoßstrahlung" aus.

Die Neuartigkeit der Erscheinung kommt vor allem in der großen Ionenmenge zum Ausdruck. Zur Bildung eines Ionenpaares ist eine Energie von rund 32 e-Volt erforderlich. Aus einer gesamten Ionenzahl von 10^8 bis 10^9, wie sie des öfteren bei den Stößen beobachtet worden ist, folgt daher, daß Energiebeträge der Größe

$$3 \cdot 10^9 — 3 \cdot 10^{10} \text{ e-Volt}$$

in der Kammer abgegeben worden sind. Elementarpartikel mit einer solchen oder größeren Energie haben, wie aus anderen Untersuchungen über die Ultrastrahlung bekannt ist, nur eine spezifische Ionisation von etwa 140 Ionenpaare/cm LÄ.[1]), können also bei den hier anzusetzenden Gasstrecken in der Kammer (rund 1000 cm LÄ.) niemals zu so hohen Gesamtionisationen veranlaßt werden. Daß es sich hier wirklich um Strahlungspartikel handelt, die die ganze Gasstrecke der Kammer voll durchsetzen können, beweist die Beobachtung, daß die mittlere Stoßgröße (auch der großen Stöße!) noch im selben Verhältnis anwächst wie der Gesamtionenstrom, wenn der Gasdruck erhöht wird[2]). Selbst im günstigsten Falle aber können Elementarpartikel auf einer Gasstrecke von 1000 cm LÄ. insgesamt nur rund 10^6 Ionenpaare erzeugen. Aber wenn auch die Mitwirkung von schwereren Partikeln (insbesondere bei großen Stößen) nicht ausgeschlossen ist[3]), wird man gezwungen sein, den gleichzeitigen Durchgang von einer großen Partikelzahl (bei großen Stößen bis zu mehreren 1000) anzunehmen.

Ob es sich hier um etwas Ähnliches handelt wie bei den später entdeckten Elektronenschauern in Wilson-Kammern, ist eine zunächst noch offene Frage. Jedenfalls handelt es sich bei den Stößen um Atomkernprozesse mit Energieumsätzen, wie sie bisher in der Physik noch nicht beobachtet worden sind.

Die vorliegenden Untersuchungen (begonnen Herbst 1932) hatten das Ziel, festzustellen, wie das Auftreten der Stöße von Natur und Anordnung der die Ionisationskammer umgebenden Materie (genannt „Panzer") abhängt, um hieraus gegebenenfalls Schlüsse auf die Reichweite und Natur der Stoßstrahlung ziehen zu können, ähnlich, wie es bei den Zählrohrkoinzidenzen von Rossi u. a. geschehen ist.

---

[1]) Siehe die zusammenfassende Darstellung P. M. S. Blackett, La Radiation Cosmique, Paris 1935. LÄ. = Normalluft-Äquivalent. — [2]) A. Gastell, ZS. f. Phys. **97**, 414, 1935. — [3]) Beachte hierzu: I. C. Street, E. G. Schneider u. E. C. Stevenson, Phys. Rev. (2) **48**, 463, 1935.

§ 2. *Apparaturbeschreibung.*

Zu den Untersuchungen fand eine liegende zylindrische Ionisations-*Kammer* von 54 cm Länge, 30 cm Durchmesser und 30 Liter Ionisationsvolumen, gefüllt mit 11,7 at (bei 20° C) gut getrocknetem, technischem Stickstoff, Verwendung. Die Wand der Kammer bestand im Mantel aus 3 mm Stahl. Aus finanziellen Gründen war die Kammer flanschlos gearbeitet und wurde an beiden Enden durch Schraubverschlüsse von etwa 5 cm Durchmesser mit Fiberringen abgedichtet. Die Schraubverschlüsse trugen in ihrer Mitte bernsteinisoliert und von einem geerdeten Schutzring umgeben die Innenelektrode. Sie bestand aus einem einfachen Messingrohr von 19 mm äußerem Durchmesser. Gegen die Kammerwand hatte die Elektrode eine Kapazität von 25 cm.

Bei einer *Feldspannung* von 204 Volt, wie sie in der ersten Zeit benutzt wurde, ergab sich die mittlere Feldstärke im Ionisationsraum zu etwa 10 Volt/cm[1]). Später wurde die Spannung bis auf 750 Volt erhöht, was noch eine 5%ige Erhöhung des Ionenstroms zur Folge hatte.

Die Kompensation der kontinuierlichen Aufladung der Elektrode erfolgte nach der Drehkondensatormethode, wie sie im hiesigen Institut von Steinke und Gastell[2]) ausgearbeitet worden ist.

An das eine Verschlußstück der Ionisationskammer, das mit einer Elektrodendurchführung versehen war, wurde isoliert das Gehäuse aufgeschraubt, das

1. den Differentialdrehkondensator,
2. die Schaltuhr,
3. den Antriebsmotor für beide,
4. das (Lindemann-)Elektrometer,
5. den Eichkondensator,
6. den magnetischen Schlüssel für den Elektrodenkontakt

in sich enthielt. Als Motor fand ein kleiner Synchronuhrmotor (AEG.) Verwendung. Durch Herausnahme einiger Zahnräder wurde die Umdrehungszeit des Drehkondensators und der Schaltuhr auf genau 10 min gebracht.

Die Stellung der Elektrometernadel wurde ständig auf einen Registrierfilm projiziert. Die Projektionslampe wurde von der Schaltuhr im Kompensationsgehäuse in Zeitspannen von genau 5 min auf einige sec kurz-

---

[1]) Da der Einbau eines komplizierten Netz-Elektrodensystems bei der flanschlosen Kammer mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden gewesen wäre, wurde die kleine Feldstärke mit in Kauf genommen, was sich später für das Erkennen der kleinen Stöße als nachteilig erwies (vgl. S. 463). — [2]) Siehe A. Gastell, ZS. f. Phys. **97**, 403, 1935.

geschlossen. So entstanden weiße Lichtmarken auf dem Registrierfilm, durch die sich die Zeitspannen heraushoben, in denen die Elektrode geerdet war. Als *Registrierfilm* diente 3 cm breites Bromsilberpapier, das mit einer Geschwindigkeit von 5 mm/min an der Spaltblende vorbeizog. Täglich ein oder zweimal wurde die Ladungsempfindlichkeit des Elektrometers auf dem Film registriert. Sie wurde bei einer gesamten Kapazität des Elektrodensystems von 114 cm während der ganzen Meßzeit in den Grenzen 0,3 bis 0,4 mm/Me gehalten (1 mm = rund 1 Skalenteil am Mikroskop)[1].

In den Hauptmessungen betrug der Ionenstrom bei offener Apparatur 13,0 Volt · cm/min, was einer Einstrahlung von 6,1 J entsprach[2]. Zur Kompensation dieses Stromes wurde eine Spannung von 1,34 Volt am Drehkondensator benötigt.

Die Messung des Ionenstroms konnte grundsätzlich in zweierlei Weise erfolgen:

1. bei stillstehendem Kondensator durch Messung der zu einer bestimmten Aufladung notwendigen Zeit;

2. bei möglichst vollständiger Kompensation mit drehendem Kondensator durch Ausmessen der restlichen Aufladung in der durch die automatischen Schaltungen gegebenen Zeit.

Jedoch selbst bei geerdeten laufenden Drehkondensatoren (also Kompensationsspannung 0 Volt) konnte schon eine Influenzierungswirkung beobachtet werden. Fig. 1a, b zeigt Ausschnitte aus Registrierungen mit den Kompensationsspannungen 0 Volt und — 1,4 Volt.

Das Elektrometer sollte im ersten Falle (a) eine konstante und in beiden Halbumdrehungen gleichmäßige Aufladung zeigen. Aus dem Gang des Elektrometerfadens geht deutlich das Vorhandensein von Kontaktpotentialen an den Kondensatorplatten hervor.

Das Vorhandensein der Kontaktpotentiale hatte zur Folge, daß als Arbeitspunkt zweckmäßig nicht der Schnittpunkt der Kondensatorschaulinien[3], sondern ein anderer Punkt zu wählen war, der in geringem Maße noch von der Kompensationsspannung abhing. Bei den in Fig. 1 gezeigten Registrierungen war der Kondensator z. B. so eingestellt, daß die Kompensation für 1,4 Volt Spannung in beiden Halbumdrehungen gleichmäßig war, jedoch nicht mehr für 0 Volt. Eine Änderung der mechanischen Kon-

---

[1]) 1 Me = 10^6 e (Elementarladungen); 1 Volt · cm = $1{,}11 \cdot 10^{-12}$ Amp. · sec = 7,00 Me; 1 Volt · cm/min = $1{,}85 \cdot 10^{-14}$ Amp. = 0,117 Me/sec. — [2]) 1 J = 1 Ionp./sec · cm^3 Normalluft. Die Evesche Zahl der Kammer betrug etwa 600 J je mg Ra/m^2. — [3]) Vgl. hierzu A. Gastell, ZS. f. Phys. **97**, 405, 1935 (Fig. 2).

densatoreinstellung erwies sich praktisch als unnötig, solange nicht die Kompensationsspannung auf weniger als etwa 0,7 Volt heruntergesetzt werden mußte (z. B. bei starken Panzern).

Abgesehen hiervon war die Kompensation nach einmaliger mechanischer Einregulierung auch sehr zuverlässig, vollkommen ausreichend, was Gleichmäßigkeit betrifft, und sehr einfach in der Bedienung. An Spannungsquellen wurden nur ein Normalelement und eine Akkumulatorzelle mit

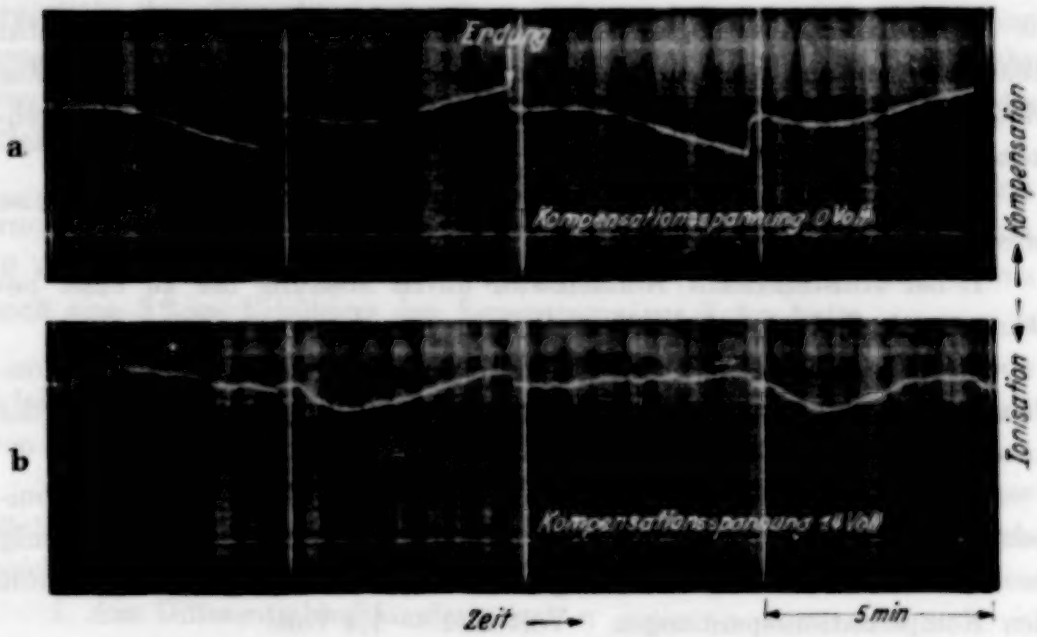


Fig. 1. Ausschnitte aus Registrierungen (natürl. Größe). Kurz vor bzw. nach jeder weißen Lichtmarke erfolgt Erdung bzw. Isolierung der Elektrode.

Spannungsteiler benötigt. Von letzterem wurden je nach Panzerung der Kammer bis höchstens 0,4 Volt abgenommen. Im allgemeinen genügte es, die Kompensationsspannung auf 0,02 Volt genau einzustellen.

In der endgültigen Einstellung betrug die Kapazitätsänderung der kompensierenden Kapazität

$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t} = \text{rund } 9 \text{ cm/min},$$

die Gesamtkapazität des Kondensatorsystems etwa 50 cm. Letztere schwankte noch im Laufe einer vollen Umdrehung um etwa 0,5 cm.

Der Drehkondensator lief fast drei Jahre, nur aus meßtechnischen Gründen hin und wieder auf Stunden ausgeschaltet. Etwa halbjährlich war eine Ölung der Lager nötig.

Als *Spannungsquellen* wurden überall dort, wo keine Ströme entnommen zu werden brauchten (also Eichspannung, Wandspannung, Kompensationsspannung, Schneidenspannung), Normalelemente[1]) verwendet. Zur Feineinstellung der Kompensationsspannung und der Schneidenspannung waren jedoch Bruchteile von 1 Volt notwendig, welche über Spannungsteiler von Accumetzellen geliefert wurden. Irgendwelche ruckweisen Spannungsänderungen infolge Batteriestörungen waren nicht zu beobachten. Dasselbe ist von den Trockenbatterien[2]) zu sagen, die in der späteren Zeit die Feldspannung von rund 700 Volt für die Ionisationskammer lieferten. Bei einer maximalen Belastung mit 0,5 μA sank ihre Spannung während der Benutzungsdauer kontinuierlich langsam ab, blieb jedoch noch stets über der Nennspannung.

Die Raumtemperatur schwankte im Laufe des Tages maximal um 2° C. Im Winter wurde sie durch automatisch sich einschaltende Heizung auf + 4° C gehalten.

§ 3. Bestimmung und Auswertung der Stöße.

Eine Überschlagsrechnung über die Schwankung von der Ultrastrahlung her führte zu folgenden Zahlen. Bei einer Ultrastrahlungskorpuskelfolge von $1/cm^2 \cdot min$ beträgt die in die Ionisationskammer einfallende Zahl rund 1000/min. Da die mittlere Gasstrecke beim Durchsetzen der Kammer 320 cm LÄ. und der Sättigungsgrad etwa 80% betrugen, berechnete sich unter Annahme einer spezifischen Ionisation von 140 Ionenpaare/cm LÄ.[3]) die Gesamtionisation einer durchgehenden Korpuskel zu etwa

$$320 \text{ cm LÄ.} \cdot 0{,}8 \cdot 140 \text{ Ionenpaare/cm LÄ.} = 36\,000 \text{ Ionenpaare}$$

und der Ionenstrom zu

$$1000/\text{min} \cdot 36\,000 \text{ e} = 36 \text{ Me/min} \sim 5 \text{ Volt} \cdot \text{cm/min}.$$

Dieser Wert war durchaus glaubhaft, da von den bei offener Kammer gemessenen 13 Volt · cm/min = 6,1 J rund $^1/_3$ von der Ultrastrahlung herrühren dürften. Die zu erwartende mittlere Schwankung betrug danach $1{,}6\,^0/_{00} \cdot \sqrt{\text{Stunde}}$. Die beobachtete war etwas größer.

Die Schwankung des allgemeinen Ionenstroms setzt dem Erkennen der kleinen Stöße eine Grenze. Um ein Maß für die Auswertbarkeit der verschiedenen Stoßgrößen zu haben, liegt es nahe, nach bekannten Wahrscheinlichkeitsregeln die Häufigkeit bestimmter Schwankungsgrößen (in

[1]) Fabrikat: P. Almstedt, Göttingen. — [2]) Pertrix-Batterien. — [3]) P. M. S. Blackett, La Radiation Cosmique, Paris 1935, Kap. IV, S. 3 bis 4.

der Zeitspanne der Stoßabscheidung) zu berechnen. Hierzu ist jedoch festzustellen, daß die mittlere Schwankung, die für solche kleine Zeiteinheiten wirklich auftritt, sich nicht aus den Strahlungsschwankungen berechnen läßt, die aus großen Zeitspannen bestimmt sind. Die Zeitspanne der Stoßabscheidung ist nämlich die Ionenabscheidungszeit; sie bedeutet also die Einstellzeit des (trägen) Meßinstruments gegenüber Strahlungsänderungen. Die mittlere Schwankung für solch eine kleine Zeitspanne ist aber kleiner, als diejenige der zu beobachtenden Größe in Wirklichkeit ist.

So war es von bestimmten Größen ab infolge einwandfreier Kriterien ohne weiteres möglich, die Stöße von den allgemeinen Schwankungen der Ionisation zu unterscheiden. Die Registriergeschwindigkeit von 5 mm/min erlaubte es nämlich, den zeitlichen Verlauf des Stoßes gut zu verfolgen. Der Stoß erschien als zusätzlicher, annähernd konstanter Strom innerhalb einer begrenzten Zeit. So zeigte der Fadenbildpunkt auf der Registrierung beim Stoßeinsatz in einem ziemlich plötzlichen Knick einen nahezu linearen Anstieg in Richtung des Ionisationsstroms. Am Ende bog er ungefähr in die alte Richtung um. Es konnte bei der Auswertung festgestellt werden, daß tatsächlich ähnliche Bilder in der anderen Richtung (Richtung Kompensationsstrom) überhaupt nicht vorkamen.

Die Abscheidungszeit betrug bei der meist benutzten Wandspannung von 200 Volt 8 bis 20 sec, bei der Spannung 650 bis 750 Volt bis zu 6 sec. Die Einstellzeit des Elektrometers von etwa 3 sec ließ hier die Messung einer unteren Grenze nicht zu. Fig. 2 zeigt Ausschnitte aus Registrierungen mit 200 und 700 Volt Feldspannung. Die Zahlen geben die Größe der Stöße in Me an. Die mit einem Kreuz bezeichneten Stellen zeigen Erdungen der Elektrode.

Eine Abhängigkeit der Stoßabscheidungszeit von der Stoßgröße konnte nicht festgestellt werden. Vielmehr zeigten auch gleich große Stöße innerhalb der oben angegebenen Grenzen verschiedene Abscheidungszeiten. Die Ionenbildung ist also auch bei großen Stößen nicht über die ganze Kammer gleichmäßig verteilt.

Die gezählten und ausgemessenen Stöße stellten durchweg Ladungsänderungen größer als etwa 1,5 Me dar. Nach den Erfahrungen über die Stoßabscheidung bei höheren Feldspannungen ist es jedoch sicher, daß bei den Messungen mit 200 Volt nicht alle Stöße größer als 1,5 Me erfaßt worden sind; vielmehr hoben sich die kleinsten Stöße, wenn die Abscheidungszeit groß war, nicht mehr genügend vom Gang der allgemeinen Ionisation ab[1]), eine Folge zu geringer Feldstärke.

[1]) Näheres hierüber siehe S. 463.

Die Eichung des Registrierfilms erfolgte durch Influenzierung der Ladungen $\pm$ 13,6 Me auf die Elektrode. Diese wie auch die Stoßgrößen wurden auf dem Registrierfilm auf $^1/_4$ mm, d. i. je nach Empfindlichkeit auf 0,6 bis 0,7 Me genau ausgemessen. Selbst diese Genauigkeit liegt schon

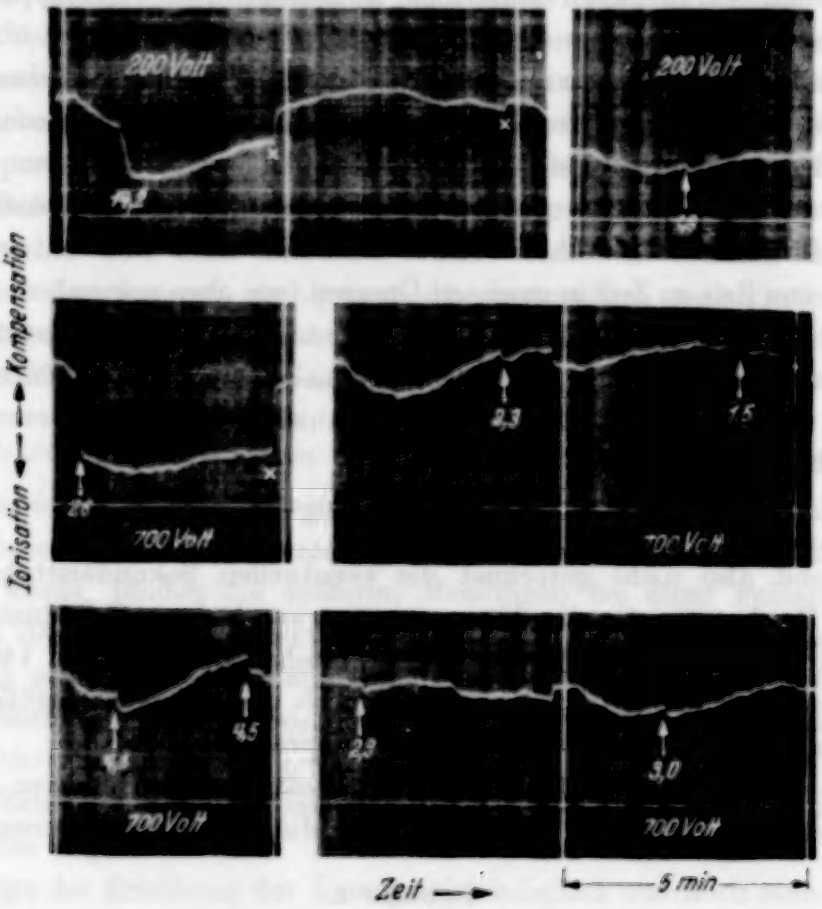


Fig. 2. Ausschnitte aus Registrierungen.

Feldspannung der Ionisationskammer: 200 oder 700 Volt. Die Zahlen geben die Größe der Stöße in Me (= 10^6 Elementarladungen). Die mit × bezeichneten Stellen sind Zeitpunkte der Erdung (vgl. Fig. 1).

an der Grenze des Vertretbaren, da sich infolge der Ionisationsschwankung oft nur sehr ungenau angeben ließ, welcher Bruchteil der Fadenwanderung in der Zeitspanne der Stoßabscheidung auf die allgemeine Ionisation entfiel.

Das Auswerten der Registrierungen zur Häufigkeitsstatistik über die Stöße geschah nach festen Regeln, die den Sinn hatten, zur Statistik nur solche Zeiteinheiten zuzulassen, in denen die Erkennbarkeit und Auswertbarkeit eines Stoßes nicht beeinträchtigt waren.

In den im folgenden wiedergegebenen Stoßgrößenverteilungskurven[1]) sind in jedem Punkte die gesamten Stöße aus einem Stoßgrößenintervall von 1,5 Me verwendet. Der Punkt bei 3 Me z. B. enthält alle Stöße im Bereich 2,3 bis 3,7 Me, der Punkt bei 3,5 Me alle Stöße im Bereich 2,8 bis 4,2 Me. Wegen der oben geschilderten Grenzen der Stoßgrößenbestimmung wurde davon abgesehen, eine ungemittelte „Treppenkurve" darzustellen, wie sie bisher stets üblich war. Es entsteht hierbei überhaupt leicht die Gefahr, daß Maxima und Minima in der Größenverteilungskurve künstlich durch „Interferenz" von Abszissenintervall nnd Ausmessungsintervall der Ladungsgröße entstehen, besonders wenn beide von gleicher Größenordnung sind. Hierauf wurde besonders geachtet und deshalb die Empfindlichkeit auch während einer Meßreihe nicht konstant gehalten, sondern von Zeit zu Zeit in gewissen Grenzen (wie oben angegeben) variiert.

Bei der hier benutzten Ionisationskammer war die Gesamtionisation einer durch die Kammer gehenden Korpuskel zu 36000 Ionenpaare berechnet worden (S. 459). Die pro Me Ionenmenge des beobachteten Stoßes notwendige Korpuskelzahl ist daher

$$1\ \text{Me}/36\,000\ \text{e} = 28.$$

Darin sind also nicht gerechnet die eventuellen Sekundärstrahlen von kleiner Reichweite, die die Kammer nur zum kleinen Teil durchsetzen. Sie sind schon in der Annahme der spezifischen Ionisation zu 140 Ionenpaare/cm LÄ. mit erfaßt. Die kleinste noch gemessene Stoßgröße würde also einer Korpuskelzahl von rund 40 entsprechen.

Die entsprechenden Zahlen bei den Stoßmessungen anderer Autoren berechnen sich nach den Angaben über die Ionisationskammern zu[2]):

Tabelle 1.

	Korpuskelzahl	
	für 1 Me	für die kleinste meßbare Stoßgröße
Steinke u. Schindler	36	18
Messerschmidt	7	7—14
Gastell (2 at CO_2)	45	23
Bøggild	40	20
Montgomerys	22	33
Bennett und Mitarbeiter	5	50
Street u. Young	10	5
Nie	28	40

[1]) Die Stoßhäufigkeit wird auf Stoßgrößen verteilt. — [2]) Durchweg mit einer spezifischen Ionisation von 140 Ionenpaare/cm LÄ. gerechnet. Da diese von den einzelnen Autoren verschieden angenommen wird, kommen sie

Hat man die Ergebnisse der Stoßmessungen mit verschiedenen Ionisationskammern zu vergleichen, so erhebt sich fast stets die Frage, ob von beiden Anordnungen auch wirklich die gleichen Effekte gemessen werden. Meist läuft diese Frage darauf hinaus, ob die Apparaturen Korpuskelgarben von gleicher Größe registrieren. Selbst wenn jedoch in zwei verschiedenen Kammern gleiche Korpuskelzahlen beobachtet würden, könnte es sich doch um verschieden große Garben handeln. Denn je nach den Horizontaldimensionen der Kammer kann systematisch ein verschieden großer Bruchteil einer Garbe erfaßt werden. Solange man über Öffnungswinkel, Richtung und Korpuskeldichte in einer solches Garbe nichts weiß, ist es unmöglich, eine zahlenmäßige Abschätzung einer solchen Abhängigkeit zu geben.

Immerhin wird man trotzdem schon versuchen müssen, bei verschiedenen Anordnungen wenigstens die mutmaßlich registrierten Korpuskelzahlen zu vergleichen. Aus diesem Grunde ist es wichtig, die Zahl der pro 1 Me Stoßgröße notwendige Korpuskelzahl abzuschätzen.

§ 4. Orientierende Messungen über Reproduzierbarkeit der Stoßstatistik.

Verschiedene Feldspannungen. Während im Anfang der im folgenden beschriebenen Messungen lange Zeit eine Feldspannung von 200 Volt benutzt wurde, fanden die späteren Messungen bei einer Feldspannung von etwa 700 Volt statt. Leider stand im Anfang der Messungen eine solche Spannung genügender Konstanz nicht zur Verfügung, so daß erst später ein Vergleich von Stoßregistrierungen mit verschieden hohen Spannungen durchgeführt werden konnte.

Bei Erhöhung der Feldspannung auf 700 Volt zeigte sich das in Fig. 3 dargestellte Ergebnis.

Infolge der Erhöhung der Ionengeschwindigkeit war noch eine zusätzliche Menge von kleinen Stößen auffindbar, während in den Stoßgrößen $> 3{,}5$ Me keine Änderung der Häufigkeit festzustellen war.

Meßreihen unter gleichen Apparaturbedingungen. Unter ein und demselben Panzer wurden stets wenigstens zwei, mitunter mehr Stoßreihen aufgenommen, um zu prüfen, wie genau sich die Häufigkeitswerte für die einzelnen Größengruppen und die Gesamtheit der Stöße reproduzieren

selbst teilweise zu anderen Zahlen als hier berechnet. Die Berechnung fußt auf den Angaben in: E. G. Steinke u. H. Schindler, ZS. f. Phys. **75**, 115, 1932; W. Messerschmidt, Phys. ZS. **34**, 896, 1933 (Vortrag auf dem Physikertag, Würzburg 1933); A. Gastell, ZS. f. Phys. **97**, 414, 1935; J. Bøggild, Naturwiss. **23**, 372, 1935; C. G. Montgomery u. D. D. Montgomery, Phys. Rev. **47**, 429, 1935; R. D. Bennett, G. S. Brown u. H. A. Rahmel, ebenda **47**, 437, 1935; I. C. Street u. R. T. Young, ebenda **47**, 572, 1935.

ließen. Das Ergebnis war zwar im allgemeinen befriedigend. Es kamen jedoch mitunter merkliche Unterschiede vor. In Fig. 4 bis 6 sind beispielsweise die gesamten Stöße für 10 bis 30 cm Fe- und 2 cm Pb-Panzer allseitig, Feldspannung 200 Volt, durch zeitliche Teilung in je zwei Reihen

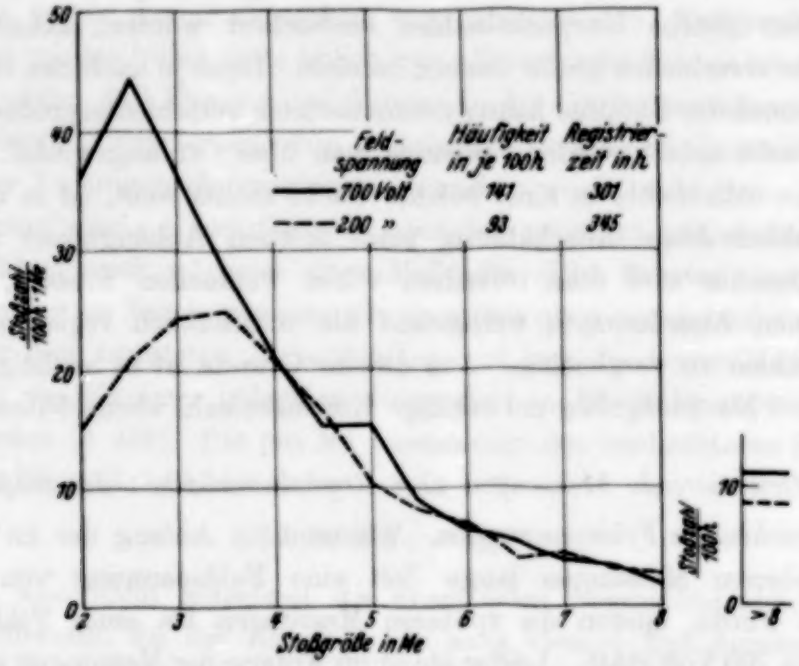


Fig. 3. Stoßgrößenverteilungen bei verschiedener Feldspannung.

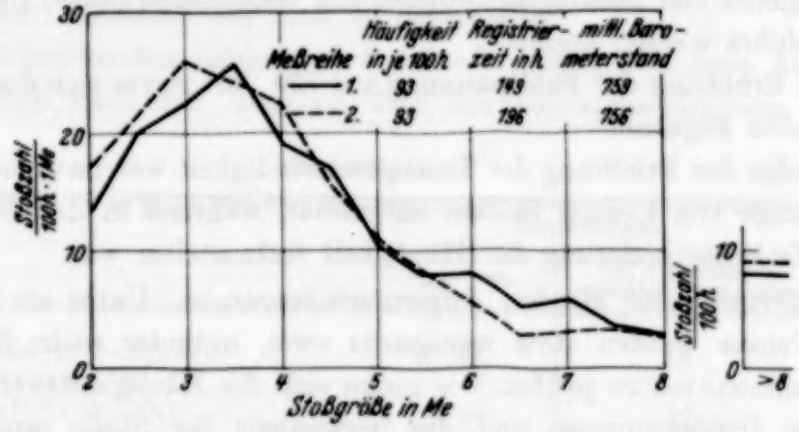


Fig. 4. Stoßgrößenverteilung bei 10 cm Fe allseitigem Panzer (200 Volt).

zusammengefaßt und die Größenverteilungen der Stöße je zweier gleichartiger Reihen miteinander verglichen. Die Übereinstimmung ist ausgesprochen gut. Ein anderes solches Beispiel zeigt Fig. 7 für 10 cm Fe-Panzer allseitig, Feldspannung 700 Volt.

Ein gegenteiliges Beispiel liefert die Gegenüberstellung zweier solcher Reihen für 5 cm Pb-Panzer allseitig, Feldspannung 200 Volt, Fig. 8. Dies ist der ungünstigste überhaupt beobachtete Fall. Eine Ursache hierfür

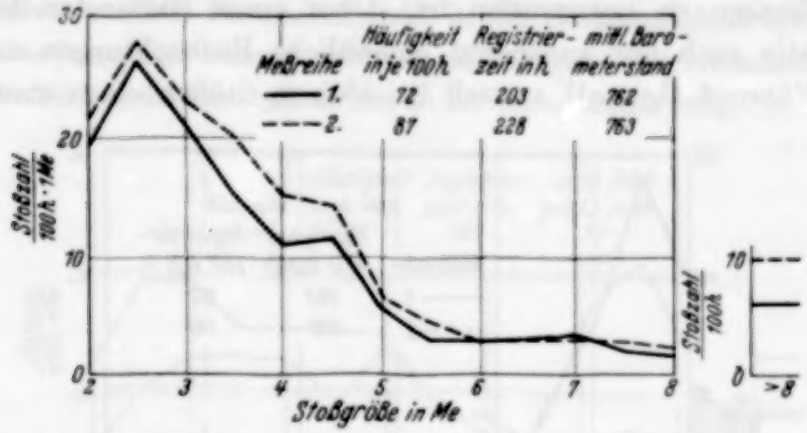


Fig. 5. Stoßgrößenverteilung bei 30 cm Fe allseitigem Panzer (200 Volt).

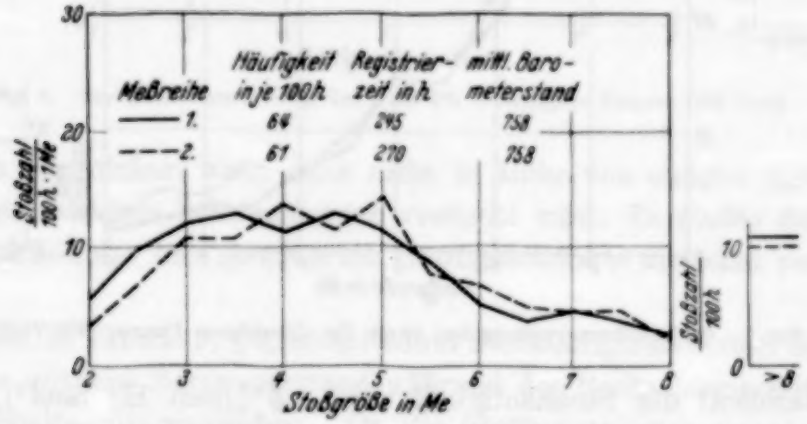


Fig. 6. Stoßgrößenverteilung bei 2 cm Pb allseitigem Panzer (200 Volt).

konnte in Schwankungen der primären Strahlungsintensität zu suchen sein. Ein Barometereffekt war für diese Abweichungen jedoch nicht verantwortlich, wie eine nähere Untersuchung ergab.

Die Unterschiede der mittleren Stoßgrößen lagen in der zu erwartenden Größe[1]). In zwei Fällen (5 cm Pb und 10 cm Pb, allseitig, 200 Volt) erreichten sie das dreifache der mittleren Schwankung.

[1]) Der mittlere Fehler der mittleren Stoßgröße m kann nach der Formel berechnet werden:

$$\delta m = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \left[\frac{\int H(x) \cdot x^2 \cdot \mathrm{d}x}{\int H(x)\, \mathrm{d}x} - m^2 \right]},$$

worin n die zur Berechnung verwendete Stoßzahl, $H(x)$ die Größenverteilungsfunktion der Stöße, x die Stoßgröße bedeuten. Die Integrale erstrecken sich über sämtliche Stoßgrößen.

Einfluß des Außenluftdruckes. Eine gewisse Unsicherheit der Stoßmessungen liegt heute allgemein darin, daß man nicht weiß, welcher Natur die primäre Strahlung ist, die die Stöße verursacht, und welchen zeitlichen Schwankungen sie unterworfen ist. Über einen Barometereffekt liegen quantitativ auch nur annähernd einheitliche Beobachtungen noch nicht vor. Während Gastell speziell bei kleinen Stößen einen enorm hohen

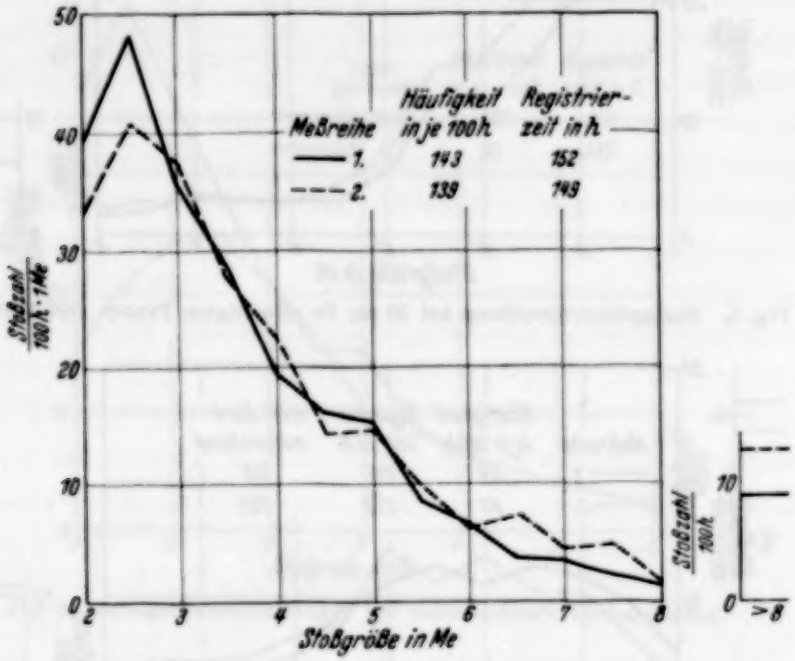


Fig. 7. Stoßgrößenverteilung bei 10 cm Fe allseitigem Panzer (700 Volt).

Barometereffekt der Stoßhäufigkeit von -5%/mm Hg fand[1]), wird er von Montgomerys nach Messungen in verschiedenen Höhen in allen Stoßgrößen zu etwa $-0{,}5$ bis -1%/mm Hg geschätzt[2]).

Bei den hier berichteten Messungen war ein Barometereffekt, der sich deutlich über die statistischen Schwankungen abhob, im allgemeinen nicht zu bemerken. Nur aus den Messungen bei 20 cm Fe konnte über die statistischen Schwankungen hinaus ein Barometereffekt im gewohnten Sinne abgelesen werden. Ein merkwürdig abweichendes Verhalten zeigte sich dagegen bei Messungen mit 5 cm Pb-Panzer, allseitig, nämlich ein verkehrter Barometereffekt, bei dem die Stoßhäufigkeit mit zunehmendem Luftdruck anwuchs.

Der von Gastell gefundene Barometereffekt betrug (bezogen auf sämtliche Stöße) -3%/mm Hg. Obwohl es sich dort um eine ähnlich

[1]) A. Gastell, ZS. f. Phys. **97**, 414, 1935. — [2]) C. G. Montgomery u. D. D. Montgomery, Phys. Rev. (2) **47**, 429, 1935.

freie Kammeraufstellung im hiesigen Institut und um etwa den gleichen Stoßgrößenbereich handelt[1]) wie hier, konnte in den hier berichteten Messungen eine Bestätigung nicht gefunden werden. Auch Messerschmidt hat von einem starken Barometereffekt in der Stoßhäufigkeit berichtet[2]). Obwohl aber aus den hier berichteten Messungen zusammenfassend ein Barometereffekt nicht feststellbar ist, so ist es immerhin möglich, daß hier

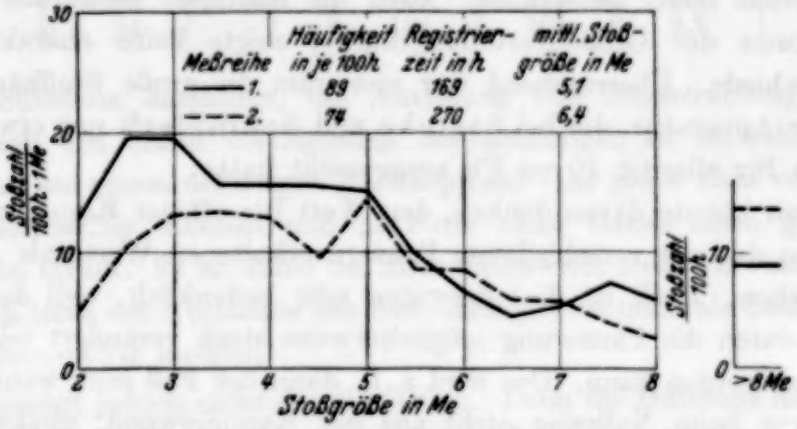


Fig. 8. Stoßgrößenverteilung bei 5 cm Pb allseitigem Panzer (200 Volt).

doch noch ein solcher, wenn auch nicht in Höhe von einigen %/mm Hg von den statistischen Schwankungen verdeckt wird. Es mußte daher auf eine Korrektion der hier gemessenen Häufigkeitswerte zunächst verzichtet werden.

Bei den in Tabelle 3, § 6, mitgeteilten Stoßhäufigkeitswerten ist daher jeweils der mittlere Barometerstand während der Beobachtungszeit in besonderer Spalte mit angegeben. Da die Stoßregistrierungen andererseits unter den gleichen Bedingungen stets wenigstens einige volle Tage fortlaufend geschahen, fiel eine tägliche periodische Schwankung von selbst heraus.

§ 5. Verschiedene Kammeraufstellung.

Einfluß benachbarter Massen. Zu ersten Orientierungsmessungen war die Apparatur im ersten Stock des Institutsgebäudes[3]) auf einem erschütterungsfreien Sockel aufgestellt. Dabei hatte die Wand der Ionisationskammer nur einen Abstand von 20 cm von der Zimmerwand. Die Kammer konnte hier nur mit einem Panzer von 10 cm Stärke tunnelförmig umgeben

[1]) Ob die sehr große Ionisationskammer oder der Panzer in Form eines schmalen Streifens bei Gastell das Ergebnis wesentlich beeinflußt haben, muß dahingestellt bleiben. — [2]) Vortrag auf dem Physikertag Würzburg 1933. Im gedruckten Referat nicht erwähnt. — [3]) Wände und Decken des Beobachtungsraumes bestanden aus starker Ziegelmauer.

werden, so daß die Endseiten sowie die Unterseite frei blieben. Es wurden mit 10 cm-Panzern aus Pb, Fe, Al sowie bei offener Apparatur Stoßregistrierungen vorgenommen [1]). Die Feldspannung betrug 200 Volt. Tabelle 2 (Spalte *A*) zeigt das Resultat.

Eine eindeutige Abhängigkeit von der die Kammer umgebenden Atomzahl der Panzersubstanz oder von Größe oder Ladung des Atomkerns ist hieraus nicht feststellbar. Auch die häufigste Stoßgröße (Lage des Maximums der Größenverteilungskurve) zeigte keine charakteristischen Unterschiede. Überraschend war immerhin die große Stoßhäufigkeit bei offener Apparatur, die bei Steinke und Schindler [2]) nur etwa 10% des Wertes für allseitig 10 cm Pb ausgemacht hatte.

Man könnte daran denken, den Wert bei offener Kammer beim Vergleichen der mit verschiedenen Panzern erhaltenen Werte als „Nullgang" abzuziehen. Doch ist dies deswegen sehr bedenklich, weil der Nullgang selbst durch die Panzerung möglicherweise stark verändert oder gar aufgehoben werden kann. Das wird z. B. dann der Fall sein, wenn die Stoßstrahlung beim Nullgang nicht aus der Kammerwand, sondern aus der ferneren Umgebung (Zimmerwand!) stammt. Diese Möglichkeit, sowie die Unmöglichkeit, größere Panzerdicken herzustellen, wurden der Anlaß, die Apparatur zu den endgültigen Messungen an anderem Orte aufzustellen. Die späteren Messungen zeigten denn auch, daß die hier gemachte Annahme zu Recht besteht.

Die Neuaufstellung der Apparatur erfolgte in einem freistehenden Schuppen mit Holzdach. Die Kammer stand hier isoliert auf einem 1 m hohen Betonsockel [3]). Die nächste Wand (Mauerwerk) befand sich in einer Entfernung von 1,5 m. Das Holzdach lag etwa 3 m über der Kammer.

Die Stoßhäufigkeitswerte, die für 10 cm-Panzer in der neuen Aufstellung (*N*) gefunden wurden, sind in Tabelle 2 mit denjenigen der alten Aufstellung (*A*) zusammengestellt.

Allgemein hat die Stoßhäufigkeit gegenüber der Aufstellung *A* abgenommen, besonders aber ist der Nullgang (offene Kammer) reduziert. Der hohe Nullgang [4]) bei der Aufstellung *A* ist also in der Tat darauf zurückzuführen, daß bereits in den Zimmerwänden, die eine große Masse leicht-

[1]) Hierüber wurde bereits in der Vorveröffentlichung: E. G. Steinke, A. Gastell u. H. Nie, Naturwiss. **21**, 560, 1933, berichtet. — [2]) E. G. Steinke u. H. Schindler, Naturwiss. **20**, 491, 1932. — [3]) Übrigens an genau derselben Stelle, an der Schindler seine Messungen über die Übergangseffekte (ZS. f. Phys. **72**, 625, 1931) und seine Stoßregistrierungen (ebenda **75**, 115, 1932; Naturwiss. **20**, 491, 1932) gemacht hatte. — [4]) Leider wird dieser bei den Stoßmessungen mancher Autoren gar nicht berücksichtigt.

Tabelle 2. Stoßhäufigkeit und mittlere Stoßgröße bei 10 cm Panzer, allseitig, 200 Volt, für verschiedene Kammeraufstellungen *A* und *N*.

Panzersubstanz	Stoßhäufigkeit (je 100 Stunden)		Registrierzeit in Stunden		Mittlere Stoßgröße in Me	
	A	*N*	*A*	*N*	*A*	*N*
Pb	117	43	160	804	3,1	5,5
Fe	129	93	129	345	3,2	4,9
Al	99	27	238	263	3,8	5,6
Offen . . .	54	9	194	501	3,7	4,2

atomiger Substanz darstellen, die Auslösung von Stoßstrahlung stattfindet. Nach den bisher vorliegenden Beobachtungen ist es wohl außer Zweifel, daß bei einem derartigen Auslöseprozeß eine große Zahl von Korpuskeln gleichzeitig entsteht und in Form einer Garbe einen gewissen Raumwinkel erfüllt. Es ist daher bei ihrer Reichweite nicht verwunderlich, daß sie sich trotz des Abstandes des Entstehungsortes noch als Stoß in der Kammer bemerkbar machen.

Dies genügt jedoch nicht zur Erklärung. Denn die Differenz der Stoßhäufigkeitswerte *A* gegen *N* scheint bei Pb und Al sogar größer zu sein als der ganze Nullgang bei *A*. Man muß daher wohl annehmen, daß in der großen Masse der Zimmerwände eine Sekundärstrahlung der Ultrastrahlung entsteht, die ihrerseits noch imstande ist, im Panzer der Kammer Stoßstrahlung (Garben von Stoßkorpuskeln) zu erzeugen[1]). Die Größenverteilungen der Stöße zeigten, daß die Erhöhung der Stoßhäufigkeit durch die Nähe der Zimmerwände usw. sich ausschließlich auf die kleinen Stöße ($< 4{,}5$ Me) erstreckte. Dies deuten auch die mittleren Stoßgrößen an (Tabelle 2).

Beachtenswert ist also, daß ein Vergleich von Messungen schon wegen verschiedenen Einflusses der Umgebung mit Schwierigkeiten verbunden sein kann.

§ 6. Auslösungskurve der Stöße für verschiedene Substanzen.

Der im folgenden als „allseitig" bezeichnete Panzer war rechteckig um die zylindrische Kammer gebaut. Er ließ jedoch die vordere Endfläche frei, an der das Kondensatorgehäuse mit Elektrometer angesetzt war. Der Panzer begann in Höhe des tiefsten Punktes der Kammer und ließ zwischen sich und der Kammerwand seitlich und oben einen Zwischenraum von etwa 2 bis 3 cm.

[1]) Die ersten Ergebnisse der Vergleichsmessungen in verschiedener Aufstellung, sowie diese Schlußfolgerung, wurden bereits in Naturwiss. **21**, 898, 1933, mitgeteilt.

Das Ziel der weiteren Untersuchungen in dieser Anordnung war es, die Abhängigkeit der Stoßhäufigkeit und der Stoßgrößen mit der Dicke der die Kammer allseitig umgebenden Panzerschicht festzustellen. Denn für die Stöße war eine ähnliche Auslösungskurve mit einem charakteristischen Maximum zu erwarten, wie bei den Messungen der Zählrohr-

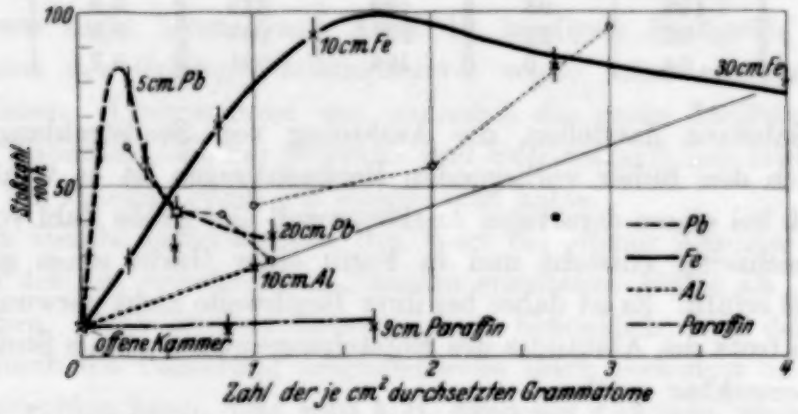


Fig. 9. Auslösungskurven für Pb, Fe, Al und Paraffin. Alle Stöße $> 1{,}5$ Me!
× Hier berichtete Meßergebnisse.
o Von Messerschmidt berichtete Ergebnisse.
Die Werte für 10 cm Pb sind willkürlich zusammengelegt, die übrigen Werte von Messerschmidt im selben Verhältnis (~ 2 : 1) reduziert.

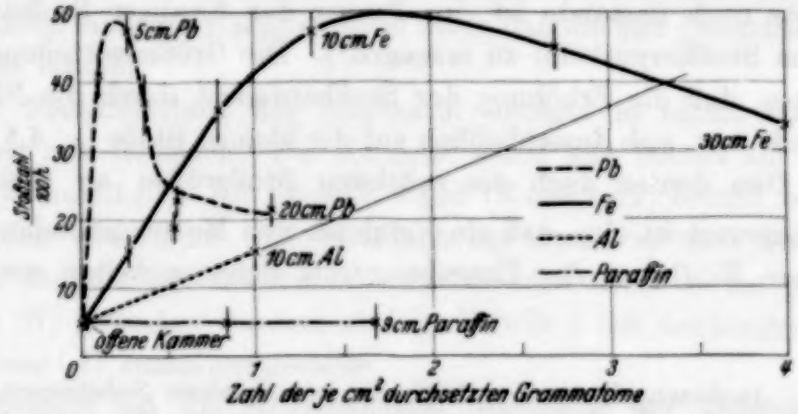


Fig. 10. Auslösungskurven für Pb, Fe, Al und Paraffin. Nur Stöße > 4 Me!

koinzidenzen (Rossi). So bestand Hoffnung, aus dem Verlauf der Auslösungskurve und der Lage ihres Maximums die Absorption bzw. Reichweite der bei der Stoßbildung mitwirkenden primären und sekundären Strahlung bestimmen zu können.

Das Ergebnis dieser Messungen zeigt Tabelle 3. In Fig. 9 und 10 sind die Auslösungskurven für verschiedene Substanzen dargestellt, wie sie sich aus den gemessenen Häufigkeitswerten der Tabelle 3 ergeben. In einem Falle sind alle Stöße $> 1{,}5$ Me, im anderen Falle nur diejenigen > 4 Me

Tabelle 3. Abhängigkeit der Stoßzahl von Panzerstärke und -Substanz.

Allseitiger Panzer	Registrierzeit in Stunden	Stoßhäufigkeit (je 100 Stunden)		Mittlere Stoßgröße in Me (alle Stöße)	Mittlere Abweichung des Luftdruckes von 760 mm in mm Hg
		alle Stöße > 1,5 Me	nur Stöße > 4 Me		
Offen	501	9 ± 1	5 ± 1	4,2	0
2 cm Pb	515	62 ± 3	41 ± 3	6,2	− 2
5 „ „	439	80 ± 4	47 ± 3	5,9	− 2
7 „ „	266	58 ± 5	37 ± 4	6,1	+ 3
10 „ „	804	43 ± 2	23 ± 2	5,5	− 1
20 „ „	456	36 ± 3	22 ± 2	6,0	+ 1
2 cm Fe	351	29 ± 3	16 ± 2	5,9	+ 3
4 „ „	569	33 ± 2	19 ± 2	5,5	+ 6
6 „ „	139	68 ± 7	36 ± 5	5,8	− 8
10 „ „	345	93 ± 5	47 ± 4	4,9	− 3
20 „ „	370	85 ± 5	45 ± 3	4,8	+ 1
30 „ „	431	80 ± 4	34 ± 3	4,4	+ 3
10 cm Al	263	27 ± 3	16 ± 2	5,6	+ 3
4,5 cm Paraffin	117	8 ± 3	5 ± 2	—	—
9 „ „	123	9 ± 3	5 ± 2	—	—

zur Statistik herangezogen. Als Abszisse ist stets die Zahl der pro Flächeneinheit durchsetzten Grammatome gewählt, d. h.

$$N = \text{Schichtdicke} \cdot \frac{\text{Dichte}}{\text{Atomgewicht}}.$$

Damit sind die Stoßhäufigkeiten stets auf gleiche Zahl von durchsetzten Atomen bezogen.

Sowohl die Pb- wie die Fe-Kurve zeigen bei einer bestimmten Dicke ein Maximum. Es liegt für Pb bei 4 bis 5 cm, für Fe scheint es zwischen 10 und 15 cm zu liegen[1]). Den gleichen Verlauf der Kurve zeigen sämtliche Stoßgrößengruppen. Hierauf wird noch auf S. 478 (Fig. 13 und 15) näher eingegangen. Bemerkenswert scheint die Einsattelung bei 4 cm Fe zu sein[2]). Auch sie zeigt sich für alle Stoßgrößengruppen. Die Stoßhäufigkeit bei Al und Paraffin war sehr gering. Das Maximum der Auslösungskurve war daher erst bei sehr großen Schichtdicken zu erwarten. Über weitere Messungen an Al unter etwas anderen Bedingungen wird auf S. 476 berichtet. Aus ihnen geht hervor, daß das Maximum für Al erst bei mehr als 50 cm Schichtdicke eintritt.

[1]) Diese Ergebnisse fanden bereits Erwähnung in E. G. Steinke, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **13**, 89, 1934; A. Gastell, ZS. f. Phys. **97**, 414, 1935. Nach den inzwischen vervollständigten Messungen scheint das Maximum eher bei größeren als bei kleineren Schichtdicken als 10 cm Fe zu liegen. — [2]) Obwohl der Punkt 4 cm Fe nicht mit geringerer Genauigkeit gemessen wurde als die übrigen Punkte der Auslösungskurve, ist er bei Zeichnung der Kurve in Fig. 9 und 10 zunächst übergangen worden. Der genauere Kurvenverlauf kann erst durch eingehendere Messungen festgestellt werden.

Zum Vergleich sind in Fig. 9 ähnliche Messungen von Messerschmidt[1]) eingezeichnet, und zwar in der Weise, daß die Punkte für 10 cm Pb willkürlich zusammengelegt und die übrigen Werte von Messerschmidt im selben Verhältnis (etwa 2 : 1) reduziert sind. Es ergibt sich keine befriedigende Übereinstimmung. Gegenüber den hiesigen Ergebnissen liegen die Al-Werte bei Messerschmidt relativ hoch, der Fe-Wert relativ niedrig. Der starke Anstieg der Al-Werte läßt sich vielleicht an Hand der auf S. 476 mitgeteilten Überlegung aus der allseitigen Panzerpackung erklären.

Zu beachten ist, daß bei den Stoßmessungen von Messerschmidt schon alle Stöße von mehr als 7 bis 14 Korpuskeln (siehe S. 462) erfaßt werden, während es bei den vorliegenden Messungen nur diejenigen von mehr als 40 sind. Ist die Stoßgrößenverteilung je nach der Panzerstärke und -substanz verschieden, so können hierdurch Unterschiede im Verlauf der Auslösungskurve oder im Verhältnis der Werte für verschiedene Substanzen herauskommen[2]).

Aus ganz vorläufigen Messungen findet Bøggild[3]) das Maximum der Auslösungskurve bereits bei weniger als 4,5 cm Fe, worin zweifellos ein zunächst nicht erklärbarer Widerspruch zu den hiesigen Ergebnissen vorliegt.

Möglicherweise können Unterschiede im Nullgang und Einflüsse von Sekundärstrahlungen manche Abweichungen erklären.

Außer den in Tabelle 3 mitgeteilten Messungen wurden in dieser Anordnung und mit einer Feldspannung von 200 Volt noch folgende Versuche gemacht, die nur orientierenden Charakter trugen. Die mit 6 cm Fe gepanzerte Kammer wurde mit 4,5 cm Paraffin allseitig umgeben. Es ergab sich dabei aus 88 Stößen eine Stoßhäufigkeit von nur 60 pro 100 Stunden, also keine Zunahme gegenüber den Messungen ohne Paraffin, die bei 6 cm Fe-Panzer 68 pro 100 Stunden ergeben hatten.

Ein weiterer Versuch, zu dem die offene Kammer seitlich mit 4,5 cm Paraffin, in der Decke mit 28 cm Paraffin gepanzert wurde, zeigte aus 31 Stößen eine Stoßhäufigkeit von nur 13 pro 100 Stunden, während der Nullgang und die Messungen mit dünnen Schichten Paraffin (bis zu 9 cm) 9 pro 100 Stunden ergeben hatten.

Da eine Sekundärstrahlbildung durch Neutronen in besonders starkem Maße an Wasserstoffkernen eintritt, scheint durch diese Versuche mit

---

[1]) W. Messerschmidt, Forsch. u. Fortschr. **11**, 102, 1935; Phys. ZS. **34**, 896, 1933. — [2]) Hierüber siehe die Erörterungen auf S. 479. — [3]) J. Bøggild, Naturwiss. **23**, 738, 1935.

Paraffin erwiesen, daß eine direkte oder indirekte Wirkung von Neutronen bei der Erzeugung der Stoßstrahlung nicht vorliegt.

§ 7. *Analyse der Auslösungskurve für* Pb.

Für die Lage des Maximums der Auslösungskurve sind im allgemeinen die Reichweiten zweier Strahlungsarten maßgebend: der primär in den Panzer einfallenden Strahlung und der Stoßstrahlung, die im Panzer bei der Absorption der ersten neu entsteht.

Erfolgt die Absorption beider Strahlungen nach dem Exponentialgesetz, so muß der Verlauf der Auslösungskurve durch eine Funktion der Form $C \cdot (e^{-\mu x} - e^{-\nu x})$ darstellbar sein; x = Schichtdicke, μ und ν die Absorptionskoeffizienten der beiden Strahlungen, $\mu < \nu$, wobei es gleichgültig

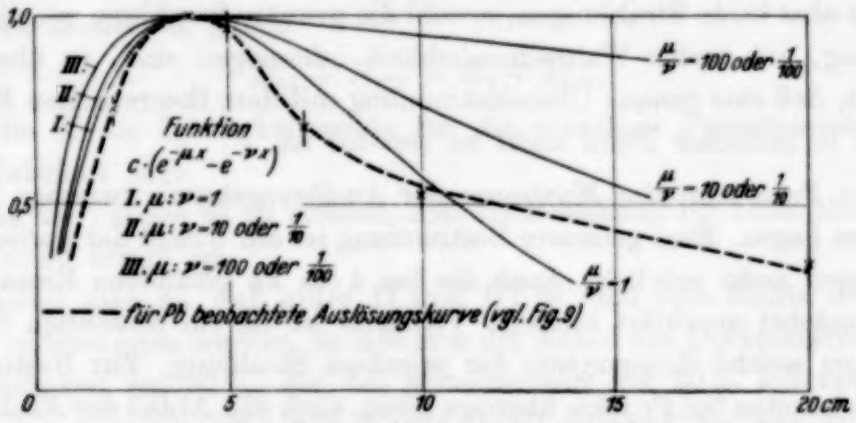


Fig. 11. Zur Analyse der Auslösungskurve für Pb.
Die Maxima sämtlicher Kurven sind bei 4 cm willkürlich zusammengelegt.

ist, welcher der beiden Strahlungen der größere Koeffizient zukommt. Alle Funktionen dieser Form, deren Koeffizienten so gewählt sind, daß die Maxima im selben Punkt zusammenfallen, bilden eine einparametrige Kurvenschar, z. B. mit dem Parameter μ/ν. Die Kurven erreichen eine Grenzlage für den Wert $\mu/\nu = 1$. In diesem Falle nimmt die Funktion die Form $C' \cdot x \cdot e^{-\mu x}$ an.

Das von dieser Kurve umhüllte Flächengebiet wird von keiner Kurve der betrachteten Schar durchsetzt. Fig. 11 zeigt nun diese Kurven und die für Pb beobachtete Auslösungskurve. Dazu ist die Kurve aus Fig. 9 (Pb) in Abszisse und Ordinate so reduziert, daß auch ihr Maximum mit denen der theoretischen Kurven zusammenfällt. Man sieht, daß der Verlauf der beobachteten Kurve durch eine Funktion der oben angenommenen Form nur schlecht darzustellen ist. Am ehesten gibt die Funktion für $\mu = \nu$ eine genäherte Darstellung.

Werden die Stoßkorpuskeln (Stoßstrahlung) nicht exponentiell absorbiert, sondern haben sie eine bestimmte einheitliche Reichweite, so gibt die Lage des Maximums direkt diese Reichweite wieder und der Kurvenverlauf hinter dem Maximum stimmt mit der Absorption der primären Strahlung überein. Aber auch durch einen rein exponentiellen Abfall läßt sich die beobachtete Auslösungskurve hinter dem Maximum nur schlecht erklären.

In beiden Fällen werden jedenfalls noch die besten Annäherungen erzielt, wenn die Reichweite der Stoßkorpuskeln zu etwa 4 bis 5 cm Pb angenommen wird. Die mittlere Reichweite der primären Strahlung wird im ersten Falle zu ebenfalls rund 5 cm Pb, im zweiten Falle dagegen größer, nämlich zu 6 bis 10 cm Pb angenommen werden müssen.

Da aber beide Strahlungen, sowohl die primäre Strahlung wie die Stoßstrahlung, mit großer Wahrscheinlichkeit inhomogen sind, so überrascht es nicht, daß eine genaue Übereinstimmung mit dem theoretischen Kurvenverlauf in einfacher Form nicht zu erzielen ist.

Für Fe scheint das Maximum der Auslösungskurve zwischen 10 und 15 cm zu liegen. Eine genauere Bestimmung ist auf Grund der vorliegenden Messungen nicht möglich. Auch die bei 4 cm Fe gefundene Einsattelung muß zunächst unerklärt bleiben. Vielleicht ist sie ein Anzeichen für eine besonders weiche Komponente der primären Strahlung. Zur Bestimmung der Reichweiten bei Fe wäre überdies nötig, auch den Abfall der Auslösungskurve über noch größere Schichtdicken als 30 cm zu verfolgen.

§ 8. Einfluß der Panzerteile und die Richtung der Strahlen.

Da es von Interesse war, die Stoßhäufigkeit auch bei größeren Schichtdicken Al und anderer Materialien zu verfolgen, sollte der Versuch gemacht werden, dies unter Verzicht auf die Allseitigkeit des Panzers mit dem vorhandenen Material durchzuführen. Zu diesem Zweck wurde der Einfluß des Seitenpanzers und des Deckpanzers getrennt untersucht, und zwar zunächst unter Verwendung von 5 cm-Pb-Schichten. Der Deckpanzer wurde in einer Fläche von $40 \times 70\,\text{cm}^2$ errichtet, während der Grundriß der Ionisationskammer darunter $30 \times 54\,\text{cm}^2$ betrug, so daß der Deckpanzer seitlich 5 bzw. 8 cm über die Kammer hinausragte. Der Öffnungswinkel bei nur seitlichem Panzer war in einer Querebene rund $\pm 45^0$.

Später wurden die Messungen mit Panzerschichten von 10 cm Fe in gleichem Aufbau (und mit einer Feldspannung von 700 Volt) wiederholt. Tabelle 4 gibt die Ergebnisse der Registrierungen.

Eine bei offener Apparatur unter die Kammer geschobene Schicht von 10 cm Fe gab keine Erhöhung des Nullganges.

Tabelle 4.

Stoßhäufigkeit bei verschiedenen Panzerformen.

Panzerform	5 cm Pb 200 Volt	10 cm Fe 700 Volt
I. Allseitig	80 ± 4	141 ± 7
II. Nur Decke	68 ± 5	128 ± 7
III. Nur Seite	21 ± 3	46 ± 5
IV. Offen (Nullgang) . .	9 ± 1	31 ± 6 [1])

Da zu erwarten ist, daß die Stoßhäufigkeitswerte sich additiv auf die einzelnen Panzerteile verteilen, so sollte unter Berücksichtigung des Nullgangs die Beziehung gelten

$$H_{II} + H_{III} = H_I + H_{IV},$$

wenn die H die Häufigkeitswerte für die einzelnen Panzeranordnungen nach Tabelle 4 sind.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Beziehung für beide Meßreihen vollkommen erfüllt ist.

Nimmt man an, daß unter II und III je rund eine Hälfte des Nullganges mitgemessen wurden, so läßt sich der Anteil des Deckpanzers an der Stoßhäufigkeit auf 80%, der des Seitenpanzers auf 20% schätzen. Die Messungen von Steinke und Schindler[2]) ergaben bei nur seitlichem Panzer noch 58% der bei allseitigem Panzer gemessenen Stoßhäufigkeit. Der Öffnungswinkel ihres Seitenpanzers betrug jedoch nur $\pm 25^0$ und der Grundriß des Seitenpanzers war relativ groß zu dem des Deckpanzers. In dem hier vorliegenden Aufbau war das Verhältnis dieser Grundflächen rund 1 : 4. Diese Übereinstimmung mit den beobachteten Stoßhäufigkeitswerten aus Deck- und Seitenpanzer gibt der Annahme eine besondere Wahrscheinlichkeit, daß in der Hauptsache die vertikale Projektionsfläche maßgebend ist für die Häufigkeit, mit der die Stöße entstehen. D. h. aber, die für die Stöße verantwortliche primäre Strahlung fällt stark senkrecht gerichtet ein[3]).

[1]) Die Unterschiede im Nullgang sind auf die verschiedenen Feldspannungen zurückzuführen. Da der Nullgang in der Hauptsache aus kleinen Stößen bestand, wurde bei 700 Volt eine erheblich größere Zahl gefunden (vgl. S. 463). — [2]) E. G. Steinke u. H. Schindler, ZS. f. Phys. **75**, 115, 1932. — [3]) Hierfür sprechen besonders auch neue Beobachtungen von Swann und Cowie über das gleichzeitige Auftreten von Stößen und Zählrohrkoinzidenzen: W. F. G. Swann u. D. B. Cowie, Phys. Rev. **48**, 649, 1935. Ähnliches lassen

Damit erscheint es nun möglich, auch die Zahl der Stöße zu berechnen, die bei optimaler Schichtdicke aus der Flächeneinheit und pro Zeiteinheit zu beobachten sind. Sie beträgt für die Stoßgrößen $> 1{,}5$ Me, d. h. also etwa für Garben von mindestens etwa 40 Stoßkorpuskeln auf Grund der Messungen mit 10 cm Fe und 700 Volt 6 pro Stunde und m^2.

Die von der primären Strahlung erzeugte Stoßkorpuskelgarbe jedoch besitzt sicher einen beträchtlichen Öffnungswinkel. Daher machen sich auch noch diejenigen Garben in der Kammer als Stoß bemerkbar, die seitlich von der Kammer entstehen. Auf einen solchen Effekt sind daher die bei Seitenpanzer auftretenden Stöße größtenteils zurückzuführen, sowie ein Teil des Nullganges (Mauerwand des Beobachtungsraumes)[1]).

Weitere Messungen an Aluminium mit gerichtetem Panzer. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde nun die Wirkung von Al in den Schichtdicken 10, 30 und 50 cm untersucht. Die Schichten wurden durchweg in einer Fläche von $40 \times 70\,cm^2$, genau wie auf S. 474 mitgeteilt, über die Ionisationskammer gelegt. Die Feldspannung betrug bei diesen Messungen 700 Volt. Tabelle 5 zeigt, daß die Stoßhäufigkeit mit wachsender Schichtdicke bis zur größten Dicke etwa linear anwächst. Daraus geht hervor, daß das Maximum der Auslösungskurven für Al bei größeren Dicken als 50 cm eintritt. Das genau lineare Ansteigen ist hier natürlich Zufall.

Tabelle 5. Stoßhäufigkeit bei Al-Panzern.
(Gerichteter Panzer, 700 Volt Feldspannung.)

Panzer	Registrierzeit in Stunden	Stoßhäufigkeit in pro 100 Stunden (alle Stöße $> 1{,}5$ Me)	Mittlere Stoßgröße in Me
Offen	85	31 ± 6	3,9
10 cm Al . . .	215	44 ± 5	3,8
30 „ „ . . .	249	71 ± 5	4,1
50 „ „ . . .	214	95 ± 6	3,8
10 cm Fe . . .	231	128 ± 7	4,0

Es sei hier darauf hingewiesen, daß es bei leichtatomigem Material (große Reichweite der Stoßkorpuskeln!) nicht ohne weiteres angängig ist,

auch der starke Anstieg der Stoßhäufigkeit mit der Höhe, sowie ein ungewöhnlich starker Barometereffekt vermuten. Aus allem geht hervor, daß die Stoßhäufigkeit vielfach stärker von der vor der Kammer liegenden Luftschichtdicke abhängt als die allgemeine Ionisation oder die Zählrohrkoinzidenzen.

[1]) Die Beobachtung von Gastell (ZS. f. Phys. **97**, 414, 1935), daß die Gruppe der großen Stöße beim Nullgang eine im Absolutbetrag höhere Stoßhäufigkeit aufweist als bei gepanzerter Apparatur, war auf eine ganz bestimmte Kammeraufstellung beschränkt, bei der nämlich die starke Mauerdecke des Beobachtungsraumes in geringem Abstand über der Kammer lag.

für große Dicken einen Panzeraufbau zu verwenden, bei dem das Panzervolumen stärker als linear mit der Schichtdicke anwächst (z. B. allseitiger Panzer). Denn die Auslösung der Korpuskelgarben erfolgt erst *im* Panzer und die Stoßhäufigkeit wird daher entsprechend dem Panzervolumen zunehmen. Es wäre also ein viel komplizierteres Auslösungsgesetz, als in § 7 besprochen, zugrunde zu legen [1]).

§ 9. Die Stoßgrößen bei verschiedener Panzerung.

Schon nach den ersten Beobachtungen über das Auftreten der Stöße war es naheliegend, die unterschiedlichen Stoßgrößen zum Teil auf die verschiedenen Entstehungszentren der Stoßstrahlung im Panzer zurückzuführen. Die großen Stöße sollten von Stoßkorpuskelgarben herrühren,

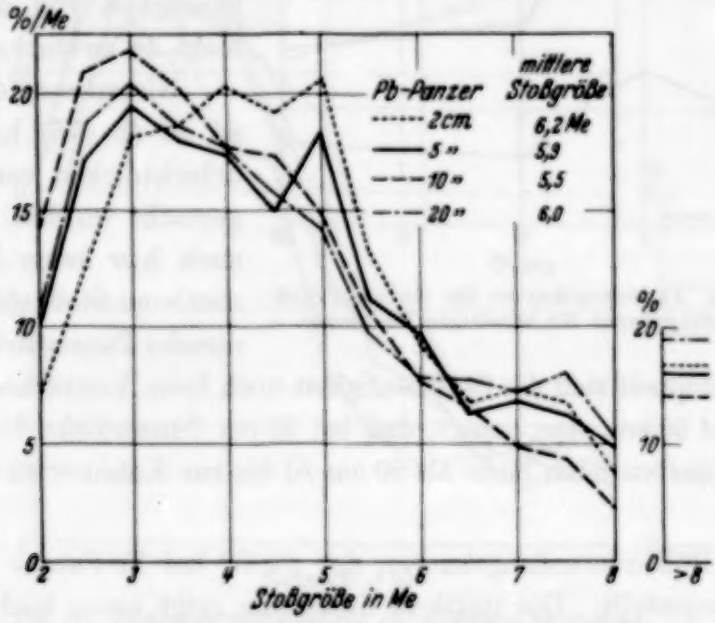


Fig. 12. Stoßgrößenverteilungen für allseitige Pb-Panzer.

die in den innersten Schichten, nahe der Kammerwand, ausgelöst werden, die kleinen Stöße dagegen von solchen aus weiter abliegenden Panzerschichten. Denn die Zahl der Stoßkorpuskeln einer Garbe nimmt beim Durchdringen der Panzersubstanz auf dem Wege zur Kammer infolge Zerstreuung oder Absorption sicherlich mehr und mehr ab.

---

[1]) Die Ergebnisse der Messungen von Messerschmidt (Forsch. u. Fortschr. **11**, 102, 1935) mit Al bis zu Schichtdicken von 30 cm zeigen ein stärker als lineares Ansteigen der Stoßhäufigkeit mit wachsender Panzerdicke. Es ist zu vermuten, daß hier ein allseitiger oder ähnlicher Panzer verwendet worden ist, bei dem das Panzervolumen unverhältnismäßig vergrößert wurde, worauf vielleicht das merkwürdige Ergebnis zurückzuführen ist.

In Fig. 12 sind die Stoßgrößenverteilungskurven für verschiedene Schichtdicken allseitigen Pb-Panzers (nach den in § 6 mitgeteilten Messungen) wiedergegeben. Die Kurven sind auf gleiche Gesamthäufigkeiten der Stöße bezogen, so daß die Ordinateneinheit %/Me ist. Die Größenverteilung für verschiedene Panzerdicken zeigt keine auffälligen Unterschiede. Nur bei großen Dicken, 10 und 20 cm Pb, findet vielleicht eine Verschiebung von mittleren zu kleineren Stoßgrößen statt. Auch wenn man die Auslösungskurve für kleine, mittlere und große Stöße getrennt aufträgt (Fig. 13), ist eine Abhängigkeit von der Stoßgröße nicht zu entdecken.

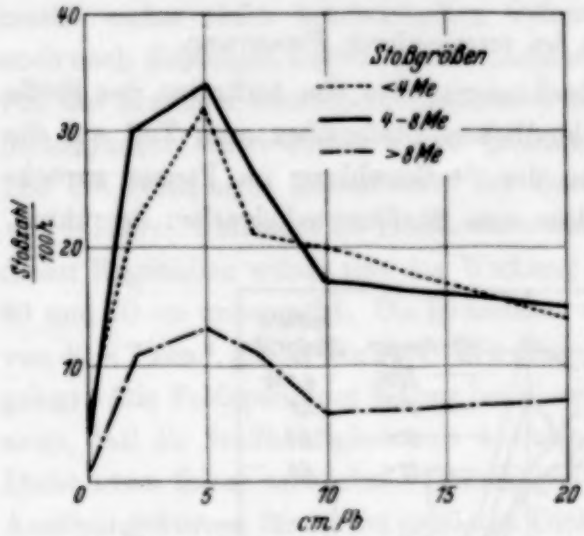


Fig. 13. Auslösungskurven der einzelnen Stoßgrößengruppen für allseitigen Pb-Panzer.

Nimmt man die Messungen an Al (S. 476) hinzu, die mit Schichtdicken von 10 bis 50 cm gemacht wurden, so zeigt sich auch hier keine Änderung der mittleren Stoßgröße mit zunehmender Panzerdicke (Tabelle 5). Dabei verdoppelt sich die Stoßhäufigkeit noch beim Verstärken des Panzers von 25 auf 50 cm, was besagt, daß bei 50 cm Panzerdicke die Hälfte aller Korpuskelgarben noch mehr als 20 cm Al bis zur Kammer zu durchdringen hatte.

Die Größenverteilungskurven der Stöße bei Fe-Panzer (§ 6) sind in Fig. 14 dargestellt. Die mittlere Stoßgröße zeigt einen leichten Gang in der Richtung, daß sie mit wachsender Panzerdicke kleiner wird. Bei großer Panzerdicke, hier beim Übergang von 20 auf 30 cm, scheint ähnlich wie bei Pb eine Verschiebung von mittleren zu kleineren Stoßgrößen stattzufinden[1]).

In Fig. 15 sind wieder die Auslösungskurven Fe für die drei Stoßgrößenklassen getrennt aufgetragen[2]). Der Wiederanstieg von 20 zu 30 cm bei den kleinen Stößen beruht, wie schon aus den Stoßgrößenkurven ersichtlich, darauf, daß hier ein Teil von Stößen zukommt, die vorher als größere Stöße gemessen wurden. In allen drei Kurven zeigt sich auch die Einsattelung bei 4 cm Fe.

---

[1]) Vgl. auch die Teilveröffentlichung Naturwiss. **21**, 898, 1933. — [2]) Der Punkt 6 cm Fe, große Stöße, ist wegen zu geringer Stoßzahl nicht gezeichnet.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine deutliche Veränderung der mittleren Stoßgröße mit wachsender Panzerdicke nicht auftritt (vgl. Tabelle 3 und 5). Nur bei sehr großen Panzerstärken scheint eine leichte Verschiebung von mittleren zu kleineren Stoßgrößen aufzutreten. Auch

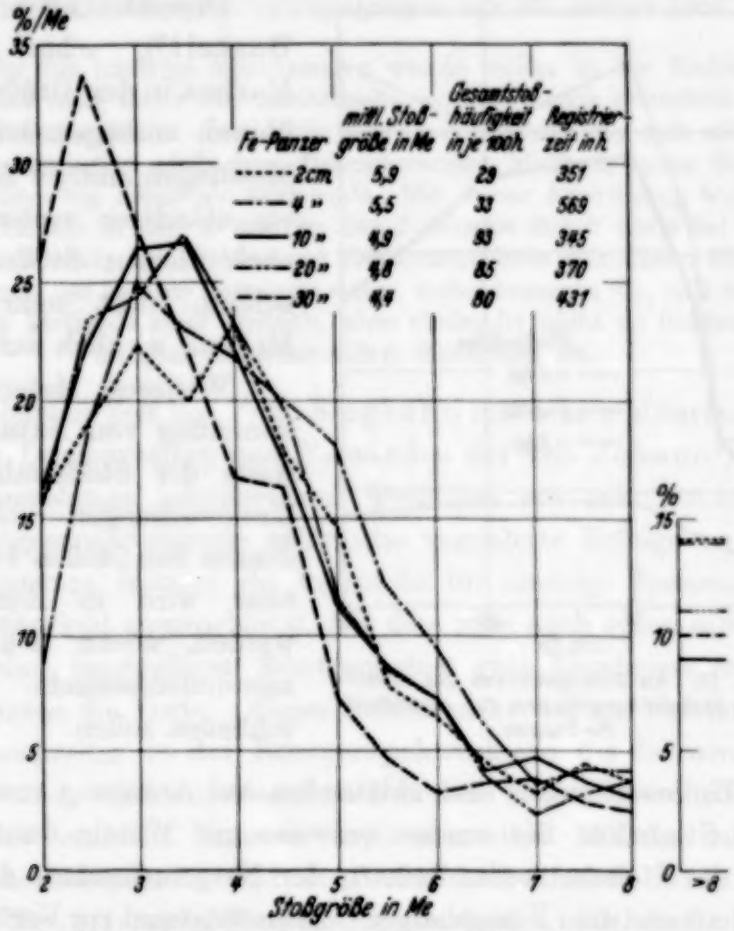


Fig. 14. Stoßgrößenverteilungen für allseitige Fe-Panzer.

die Form der Auslösungskurve bleibt für verschiedene Stoßgrößen, die etwa eine Größenordnung (1,5 bis 15 Me) umfassen, dieselbe.

Im ganzen scheint bei Pb die mittlere Stoßgröße durchweg etwas höher zu liegen als bei Fe (vgl. Tabelle 3). Die Messungen für 10 cm Al (S. 471, 200 Volt Feldspannung) geben etwa den gleichen Wert wie die geringen Fe-Dicken oder auch Pb.

Messerschmidt[1]) findet die häufigste Stoßgröße charakteristisch für die Panzersubstanz. Diese entspricht dort etwa 15 bis 30 durch die Kammer gehenden Korpuskeln. Solche Korpuskelzahlen (< 40) wurden durch die hier benutzte Meßanordnung nicht mehr erfaßt. Auch Steinke

[1]) W. Messerschmidt, Phys. ZS. **34**, 896, 1933.

und Schindler[1]) fanden bis zu dieser Korpuskelzahl hinunter weiteren Anstieg. Danach ist zu erwarten, daß die Stoßhäufigkeit in Wirklichkeit auch bei der hier vorliegenden Meßanordnung bis zur kleinsten gemessenen Stoßgröße (1,5 Me = 40 Korpuskeln) monoton ansteigt[2]).

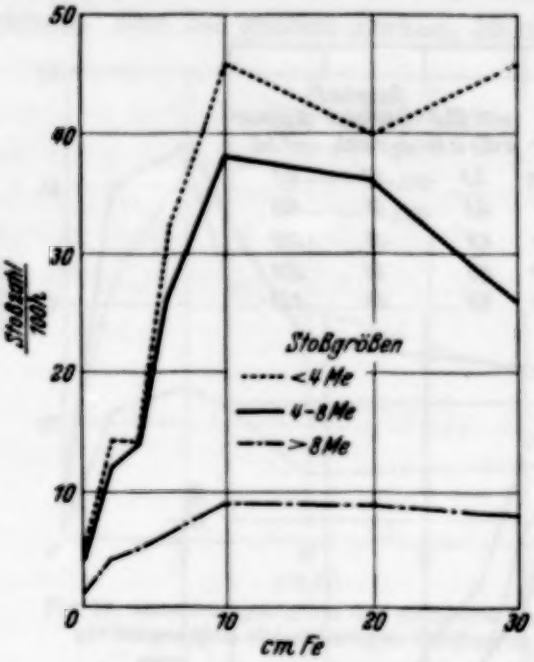


Fig. 15. Auslösungskurven der einzelnen Stoßgrößengruppen für allseitigen Fe-Panzer.

Obwohl aber auch bei Gastell[3]) scharf ausgeprägte Maxima in den Größenverteilungskurven vorliegen, scheint es nach Messungen anderer Autoren[4]), die ein ständiges weiteres Ansteigen nach kleinen Stößen hin beobachten, nicht mehr sicher, daß Maxima wirklich auftreten.

Weiteres Material zur Bestimmung von Natur und Reichweite der Stoßstrahlung können Untersuchungen über Koinzidenzen von Stößen bringen. Hierüber wird in Kürze berichtet werden, woran sich dann auch zusammenfassende Folgerungen schließen sollen.

Die Untersuchungen sind entstanden auf Anregung von Herrn Prof. Dr. E. G. Steinke. Sie wurden teilweise mit Mitteln durchgeführt, die ihm von der Helmholtz-Gesellschaft, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und dem Königsberger Universitätsbund zur Verfügung gestellt waren. Für sein ständiges, förderndes Interesse bin ich Herrn Prof. Steinke zu Dank verpflichtet.

Königsberg i. Pr., Dezember 1935.

---

[1]) E. G. Steinke u. H. Schindler, ZS. f. Phys. **75**, 115, 1932. — [2]) Dies bestätigen die Messungen mit höherer Feldspannung. Trotzdem sind die beobachteten Stöße bis zur Größe 1,5 Me hinab einer vergleichenden Erörterung durchaus fähig. Wie z. B. die Auslösungskurven für die Gruppe der kleinen Stöße zeigten, geben sie als Relativwerte die Verhältnisse bei verschiedenem Panzer ebenso treffend wieder, wie die großen Stöße. — [3]) A. Gastell, ZS. f. Phys. **97**, 414, 1935. — [4]) C. G. Montgomery u. D. D. Montgomery, Phys. Rev. (2) **47**, 429, 1935; R. D. Bennett, G. S. Brown u. H. A. Rahmel, ebenda (2) **47**, 437, 1935; I. C. Street u. R. T. Young, ebenda (2) **47**, 572, 1935; J. Bøggild, Naturwiss. **23**, 738, 1935.

Über die *K*-Serie von Al, Mg und Na.

Von **V. Kunzl** in Prag.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Januar 1936.)

Das Ionenrohr für niedrige Spannungen wurde weiter in der Richtung durchgearbeitet, daß man nicht nur metallische, sondern auch chemisch gebundene Elemente studieren kann. Das Rohr wurde in Verbindung mit einer kürzlich von mir angegebenen einfachen fokussierenden Methode zum Studium der *K*-Serie der leichten Elemente verwandt. Mit dieser Anordnung wurden bisher unbekannte Linien in der α- und in der β-Gruppe der *K*-Serie bei Al, Mg und Na verfolgt. Durch die Verbindung des Ionenrohres mit dieser Methode sind erst die Vorteile des Rohres hervorgetreten, wobei bemerkt sei, daß die erwähnte fokussierende Methode zwar einfach, aber vielleicht nicht so lichtstark wie die übrigen fokussierenden Methoden ist.

In der letzten Zeit hat Prof. Siegbahn mit seinen Mitarbeitern durch eingehendes Durcharbeiten und Verwenden der von Johann[1]) und Cauchois[2]) angegebenen fokusierenden Methoden mit gekrümmtem Kristall in der Röntgenspektroskopie zahlreiche ungeahnte Erfolge erreicht. Wir haben in unserem Institut ein Ionenrohr für niedrige Spannungen[3]) und große Belastbarkeit ausgearbeitet, mit dem man auch schon mit dem Plankristall in dem langwelligen Röntgengebiet gute Ergebnisse erzielt hat[4]). Jedoch konnten die Vorteile dieses Rohres nicht voll zur Geltung kommen, da man gleichzeitig in der Röntgenspektroskopie die fokusierenden Methoden verwandte und mit diesen noch bessere Resultate erhielt. Ich habe kürzlich eine einfache unseren experimentellen Mitteln entsprechende fokussierende Methode[5]), und zwar eine fokussierende Modifikation der Bragg-de Broglieschen Methode ausgearbeitet. Mit dieser Methode in Verbindung mit dem erwähnten Ionenrohr habe ich jetzt die *K*-Serie der leichten Elemente wieder verfolgt und es ist mir auf diese Weise gelungen, in der *K*-Serie des Mg und Al in der α- und β-Gruppe noch einige weitere bisher unbekannte Linien zu finden und sie auch bei dem nächstniedrigeren Element, bei dem Na, zu verfolgen. Einen Teil dieser Ergebnisse habe ich schon in „Nature"[6]) mitgeteilt.

Die Versuchsanordnung. Es wurde das Ionenrohr in der Anordnung, wie es zum Studium der Absorptionsspektra des langwelligen Gebietes der

---

[1]) H. Johann, ZS. f. Phys. **69**, 185, 1931. — [2]) Y. Cauchois, Journ. de phys. **7**, 320, 1932. — [3]) V. Dolejšek u. V. Kunzl, ZS. f. Phys. **74**, 565, 1932. — [4]) V. Dolejšek u. M. Engelmannová, Čs. J. Č. M. F. **61**, 301, 1932; V. Dolejšek u. E. Filčáková, C. R. **196**, 388, 1933. — [5]) V. Kunzl, C. R. **201**, 656, 1935. — [6]) V. Kunzl, Nature **136**, 437, 1935.

X-Strahlung[1]) ausgearbeitet wurde, verwandt. Die zueinander senkrechten Elektroden hatten dieselben Dimensionen wie in den früheren Arbeiten publiziert wurde. Die zueinander senkrecht gestellten Elektroden haben sich besser als die gegeneinander gestellten erwiesen, wegen der kleineren Abhängigkeit der „richtigen" Entladung von den Bedingungen, die man während der Arbeit im Ionenrohr ändern muß, wie z. B. das Material der Antikathode. Bei der senkrechten Stellung der Elektroden kann man nämlich die übrigen für „richtige" Entladung nötigen und konstanten Bedingungen besser erfüllen. Die senkrechten Elektroden habe ich zwar schon in der Arbeit über die Absorptionsspektren verwendet, aber erst in dieser Arbeit haben sich die Vorteile dieser Anordnung voll gezeigt. Was die näheren Daten anbelangt, so sei auf frühere Arbeiten hingewiesen. Dies Rohr ist bei verhältnismäßig niedriger Spannung mit großer Stromintensität belastbar. Wir benutzten Intensitäten von 150 bis 200 mA eff. bei Spannungen von 1,3 bis 2,2 kV eff. Die Krümmung der Kathode war so ausgearbeitet, daß der Brennfleck die Dimension von etwa 5 bis 6 bis 8 mm hatte und gleichmäßig belastet war. Durch all dies wurde erreicht, daß die auf die Antikathode aufgetragenen Substanzen auch bei diesen großen Belastungen lange genug im Brennfleck haften blieben, so daß man jetzt die Elemente auch im anderen Zustand als in dem metallischen studieren konnte. Mit Rücksicht auf das Haften der Substanzen erwies sich Mg und Al als geeignetes Antikathodenmaterial.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine fokussierende Modifikation der Bragg-de Broglieschen (l. c.) Methode angewandt. Diese Analysenmethode beruht auf der Verbindung der stigmatischen Abbildung des Spaltes durch einen zylindrisch gekrümmten Kristall und der Fokussierungsbedingung von Bragg-de Broglie. Durch diese Methode wurde bei minimalen konstruktiven Änderungen und bei Beibehaltung der scharfen Abbildung eine gegenüber der ursprünglichen Bragg-de Broglieschen Methode vielfach höhere Helligkeit erreicht. Es wurde ein Spektrograph vom Siegbahnschen Typus für mittlere Wellenlängen benutzt, mit dem das X-Rohr luftdicht verbunden war. Auf das Justierungstischchen des Spektrographen wurde ein aus zwei ineinander geschliffenen Teilen bestehender zylindrischer Rahmen, in dem eine ungefähr 0,3 mm dicke Kristallplatte eingelegt wurde, angebracht. Durch Anziehen beider Teile des Rahmens erhielt die Kristallplatte die Form des Teiles einer zylindrischen Fläche mit horizontaler Achse. Der Krümmungsradius ist durch den

[1]) V. Kunzl, Acta Physica Polonica **2**, 447, 1934.

Reflexionswinkel des aufgenommenen X-Spektrums gegeben. Nähere Beschreibung dieser Methode ist in der oben zitierten Arbeit gegeben. Ich benutzte als Kristall Gips und Glimmer.

Um eine Schleierbildung der photographischen Schicht zu verhüten, die durch Streuung der durch den Spalt in den Spektrographen eintretenden Strahlen verursacht wird, habe ich in einem Rohr in bestimmten Entfernungen einige quergestellte Blenden angebracht. Diese hatten rechteckige, vom Spalt zum Kristall sich vergrößernde Öffnungen. Die mittlere Blende war durch eine mit Rubinrot gefärbte organische Folie verdeckt und hatte kleine seitliche Öffnungen, die ein freies Strömen des Gases gestatteten.

Das Ionenrohr und der Spektrograph wurden durch ein System von Ölpumpen, einer Rotations- und einer Kondensationspumpe, die in letzter Zeit in unserem Institut ausgearbeitet war, evakuiert. Die Vakuumleitung war, wie es bei Arbeiten mit dem Ionenrohr im langwelligen X-Gebiet und im kurzwelligen optischen Gebiet (z. B. Paschen-Rohr) üblich ist, angeordnet. Der Spalt wurde freigelassen, so daß das Gas aus dem Rohr in den Spektrographen strömen konnte.

Das Einströmen des Gases in das Rohr wurde durch ein in unserem Institut in letzter Zeit durchgearbeitetes Ventil[1]) reguliert. Auch wenn in das Rohr ein anderes Gas als Luft eingelassen wurde, war die Handhabung des Ventils sehr einfach und schnell. Das Zuführungsrohr des Ventils war mit einem Gefäß, das das zum Nachliefern bestimmte Gas enthielt, durch ein Rohr mit einem Hahn verbunden. Der Druck des Gases im Gefäß war ungefähr gleich dem äußeren Luftdruck. Der Verbindungsschlauch zwischen dem äußeren Ventilrohr und dem Quecksilberreservoir war durch einen Quetschhahn absperrbar. Dann wurde das Verbindungsrohr zwischen Ventil und Gefäß durch ein Seitenrohr mit einem Hahn evakuiert, worauf der Hahn zur Pumpe geschlossen wurde. Durch Öffnen des Hahnes des Gefäßes wurde das Gas in das Ventil eingelassen. Dadurch wurde das Ventil zum Durchgang des Gases vorbereitet. Nach Lösen des Quetschhahnes konnte man durch Heben bzw. Senken des Quecksilberreservoirs das Ventil auf das gewünschte Maß einstellen.

Ergebnisse. Bei dieser experimentellen Anordnung konnte man in erster Reihe die früher auch schon von anderen Autoren bei Al und Mg gefundenen Linien[2]) auch noch bei Na, wo sie bisher unbekannt waren, verfolgen. In der α-Gruppe ist es die Linie 11736 X-E., die auf der langwelligen Seite von Na$K\alpha_5$ liegt. Diese Linie entspricht der bei Al von

[1]) V. Kunzl u. J. B. Slavik, ZS. f. techn. Phys. **16**, 272, 1935. — [2]) H. Karlsson u. M. Siegbahn, ZS. f. Phys. **88**, 76, 1934.

Tabelle 1.

(Zu Tabelle 1 bis 3: * Kurzwellige Kante; ** Maximum der Schwärzung; in runden Klammern: sehr schwach; Stern vor der Zahl bezeichnet: neu gefunden.)

Na	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
$\alpha_{1,2}$	[11 885] [1])	76,674	8,756
α'	11 837	76,998	8,775
α_3	11 805	77,194	8,785
α_4	11 786	77,318	8,793
α_8	* 11 736	77,647	8,812
α_5	11 717	77,773	8,819
α_7 ($\sim \beta'$) [1])	11 702	77,873	8,825
α_6	11 686	77,980	8,831
α_9	* 11 646	78,247	8,846
$\alpha_{11} \sim \beta_0$	* 11 625 **	78,389 **	8,854 **
$\alpha_{10} \sim \beta_1$	11 598 **	78,571 **	8,864 **
β_x	11 554 *	78,870 *	8,881 *
α_{13}	* 11 545	78,932	8,884
$\alpha_{14} \sim \beta^{V}$	* 11 517 **	79,124 **	8,895 **
β^{VI}	* 11 489 **	79,317 **	8,906 **
	* (11 438 **)	(79,670 **)	(8,926) **)
β^{III}	* 11 398 **	79,950 **	8,942 **
β^{IV}	* 11 311 **	80,565 **	8,976 **
$\beta^{VII, VIII}$	* (11 160)	(81,655)	(9,036)

Tabelle 2.

Mg	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
$\alpha_{1,2}$	[9869] [1])	92,336	9,609
α'	9828	92,722	9,629
α_3	9804	92,949	9,641
α_4	9788	93,101	9,649
α_8	9749	93,473	9,668
α_5	9734	93,617	9,676
α_7	9723	93,723	9,681
α_6	9708	93,868	9,689
α_9	* 9678	94,159	9,704
α_{11} (β') [2])	9658	94,354	9,714
β' [3])	9647	94,461	9,719
α_{10}	9640	94,530	9,723

[1]) W. Wetterblad, ZS. f. Phys. **42**, 603, 1927. — [2]) W. H. Karlsson u. M. Siegbahn, l. c. — [3]) E. Hjalmar, ZS. f. Phys. **1**, 489, 1920.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Mg	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
α_{13}	* 9603	94,894	9,741
α_{14}	* 9586	95,063	9,750
β_0	9553 **	95,391 **	9,767 **
β_1	9532 **	95,601 **	9,778 **
β_x	9498 *	95,943 *	9,795 *
β^{V}	9473 **	96,196 **	9,808 **
β^{VI}	* 9436 **	96,579 **	9,828 **
	* (9402)	(96,923)	(9,845)
β^{III}	9373 **	97,228 **	9,861 **
	9348 *	97,488 *	9,874 *
β^{IV}	9327 **	97,702 **	9,884 **
	9305 *	97,933 *	9,896 *
$\beta^{VII, VIII}$	* 9186	98,980	9,961

Tabelle 3.

Al	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
$\alpha_{1,2}$	[8322,99] [1])	109,489	10,464
α'	8288	109,950	10,486
α_3	8270	110,190	10,497
α_4	8254	110,403	10,507
α_8	8229	110,739	10,523
α_5	8212	110,968	10,534
α_7	8201	111,117	10,541
α_6	8191	111,252	10,548
α_{11}	8154	111,757	10,572
α_{10}	8138	111,977	10,582
α_{13}	* 8110	112,364	10,600
α_{14}	* 8086	112,697	10,616
β'	8050	113,201	10,640
β_0	7975 **	114,266 **	10,690 **
β_1	7962 **	114,452 **	10,698 **
β_x	7940 *	114,769 *	10,713 *
β^{V}	7912 **	115,176 **	10,732 **
β^{VI}	* 7890 **	115,497 **	10,747 **
β^{III}	7833 **	116,337 **	10,786 **
	7817 *	116,575 *	10,797 *
β^{IV}	7802 **	116,799 **	10,807 **
	7786 *	117,039 *	10,818 *
β^{VII}	* 7700 *	118,347 *	10,879 *
β^{VIII}	* 7658 *	118,998 *	10,909 *
β^{IX}	* (7620 *)	(119,589 *)	(10,936 *
β^{X}	* (7560 *)	(120,538 *)	(10,979 *)

[1]) P. Haglund, ZS. f. Phys. **94**. 369, 1935.

Carlsson[1]), bei Mg von Siegbahn und Karlsson (l.c.) als α_8 bezeichneten Linie. Die Linie 11702 X-E., nach Wetterblad[2]) 11704 X-E., ist danach und auf Grund der Resultate bei den höheren Elementen als α_7 und nicht, wie Wetterblad angibt, als β' zu bezeichnen. Bei der Verfolgung des von Siegbahn und Karlsson bei Al und Mg gefundenen Dubletts α_{11} und α_{10} bei Na, stoßen wir auf Schwierigkeiten und wir können nicht unmittelbar über ihre Existenz bei diesem Element entscheiden. An der entsprechenden Stelle bei Na treten zwei Linien auf: Die Linie β_1 und weiter auf der Seite der längeren Wellen eine schwache Linie 11625 X-E. Wie aus der Fig. 4 ersichtlich, korrespondiert diese letzte Linie sowohl mit α_{11} als auch mit β_0. Was die Linie α_{10} betrifft, so verursacht diese, wie es scheint, nur eine Verbreiterung der Linie β_1 auf der kurzwelligen Seite. In der β-Gruppe sind es die Linien β^{III} und β^{IV}, die Siegbahn und Karlsson bei Al und Mg fanden, die nun auch bei Na auftraten. Es ist zu bemerken, daß beide Linien, sowie auch die anderen Linien der β-Gruppe relativ zu denen der α-Gruppe bei Na schwächer sind als bei den nächstfolgenden Elementen.

Außer diesen oben erwähnten Linien treten bei Anwendung des Ionenrohres für niedrige Spannungen und der fokussierenden Modifikation der Bragg-de Broglieschen Methode bei den untersuchten Elementen Na, Mg und Al noch einige weitere bisher überhaupt nicht bekannte Linien auf. In dem Gebiet der α-Gruppe ist es in erster Reihe bei Mg ein Dublett von den Wellenlängen 9603 und 9586 X-E. Schon die Breite, die relativ scharfe Abgrenzung beider Glieder und die Duplizität selbst zeugen dafür, daß es Linien der α-Gruppe sind; ich habe sie als $\alpha_{13,\,14}$ bezeichnet. Schließlich tritt, wie aus Fig. 4 ersichtlich, auf der analogen Stelle für die α-Gruppe dies Dublett α_{13}, α_{14} auch bei Al auf. Bei der Verfolgung dieses Dubletts bei Na stoßen wir wieder auf Schwierigkeiten, ähnlich wie dies bei dem Dublett $\alpha_{10,\,10}$ geschah. Bei diesem Element sind nämlich an der entsprechenden Stelle auch Linien der β-Gruppe zu erwarten und es sind hier wirklich auch mehrere Linien aufgetreten. Einerseits trat hinter der Linie β_1 ein schwaches, breites, nach der kurzwelligen Seite scharf begrenztes Band auf, dessen Kante nach Messungen von Wetterblad der Linie β_x entspricht. Weiter erschien in Richtung der kürzeren Wellen eine Linie von der Wellenlänge 11545 X-E., die der α_{13} entspricht. Noch weiter auf der kurzwelligen Seite liegt die Linie 11517 X-E. Diese entspricht, wie aus Fig. 4 ersichtlich, einerseits der Linie α_{14}, andererseits der Linie β^V. Mit Rücksicht darauf, daß die β-Linien relativ zu den α-Linien, von denen β^V eine der schwächsten

[1]) E. Carlsson, ZS. f. Phys. **76**, 471, 1932. — [2]) T. Wetterblad, ebenda **42**, 603, 1927.

ist, bei diesem Element schwächer auftreten als bei den folgenden Elementen und daß die β-Linien diffuser sind (wenigstens bei den nächstfolgenden Elementen), wogegen die erwähnte Linie relativ scharf ist, könnte man annehmen, daß es eine Linie der α-Gruppe ist. Dagegen spricht aber die Tatsache, daß bei Na noch eine weitere ähnlich geartete Linie auftritt, die bei den Elementen Mg und Al nur eine Linie in der β-Gruppe als Analogie hat, und zwar die Linie β^{VI}, die noch schwächer als β^{V} ist. Es sei dazu noch bemerkt, daß bei Na zwischen diesen und β^{III} eine kaum meßbare Andeutung

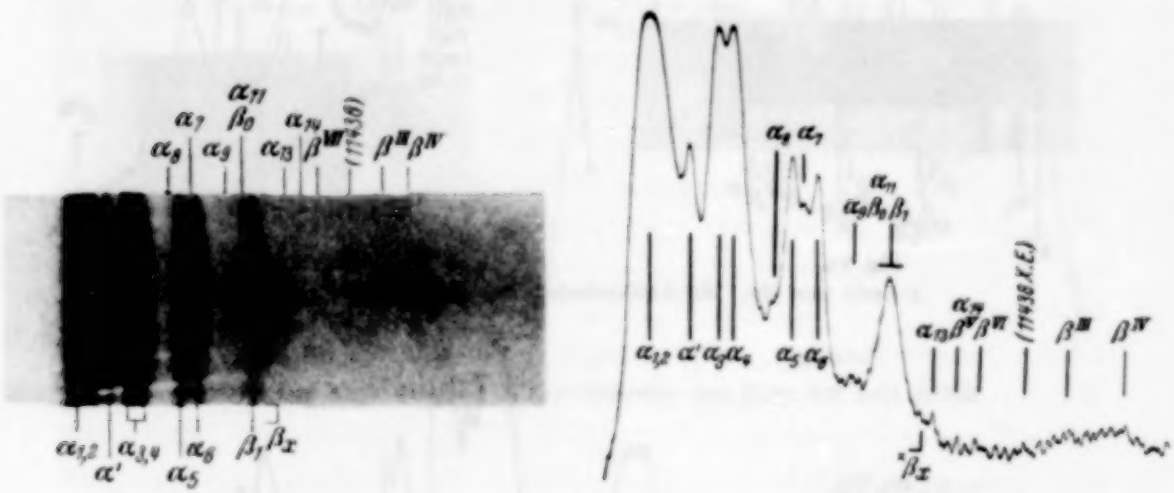


Fig. 1a. Fig. 1b.

K-Serie von Na. NaOH auf einer Mg-Antikathode; das Rohr mit N_2 gefüllt.

einiger relativ scharfer Linien beobachtet wurde (schwer, aber doch meßbar ist von diesen noch die Linie 11438 X-E., welche eine sehr schwache analoge Linie 9402 X-E. in der β-Gruppe von Mg hat).

Im Gebiet der α-Gruppe wurde noch eine Linie, die ich mit α_9 bezeichnete, gefunden. Diese Linie trat bei Na als relativ breites und genügend starkes Band auf, bei Mg ist sie aber schon sehr schwach, bei Al gelang es nicht mehr, sie aufzufinden.

In der β-Gruppe von Mg und Al tritt auf der Seite der kurzen Wellen von β^{V} eine Linie auf, die ich mit β^{VI} bezeichnete. Diese Linie könnte zwar die Linie β^{V} sein, die vom ungebundenen Element herrühren würde, und die durch den anders gearteten chemischen Zustand des strahlenden Elementes gegenüber β^{V} verschoben ist, und zwar zu den kürzeren Wellen analog den Linien β^{III} und β^{IV}. Denn die Linie β^{V} wurde von Siegbahn und Karlsson (l. c.) nur bei gebundenen (Oxyden) Mg und Al gefunden. Jedoch auch bei Na trat eine Linie auf, die der obigen von Mg und Al analog ist, wobei Na nur in gebundenem Zustande verwandt wurde (NaOH oder Na_2CO_3). Daraus könnte man den Schluß ziehen, daß die oben erwähnte

Linie bei Mg und Al eine selbständige Linie ist, die analog der Linie β^{V} nur bei Elementen in gebundenem Zustand auftritt. Zwar ist es bei dieser Linie bei Na nicht ganz sicher, ob sie, wie oben schon erwähnt, der mit β^{VI}

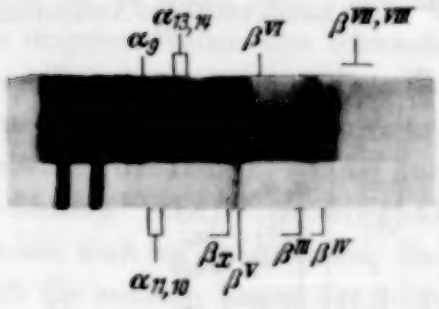


Fig. 2a.

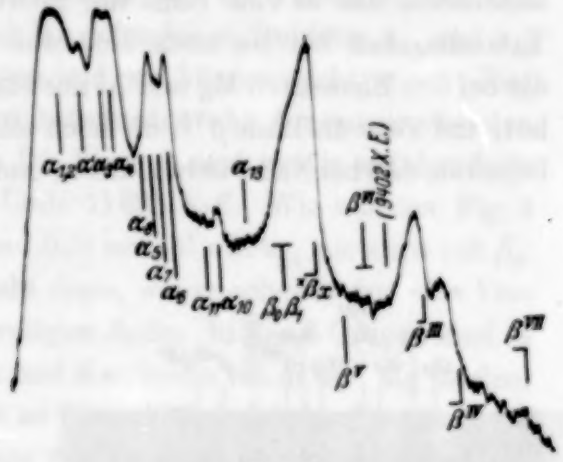


Fig. 2b.

K-Serie von Mg. Mg-Antikathode: das Rohr mit N_2 gefüllt.

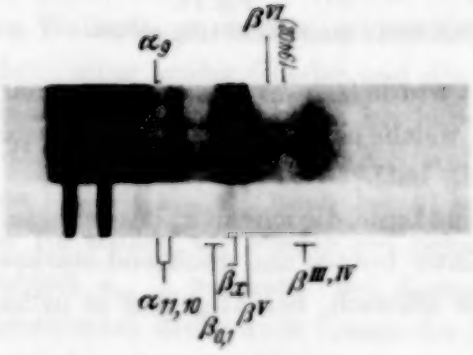


Fig. 2c.

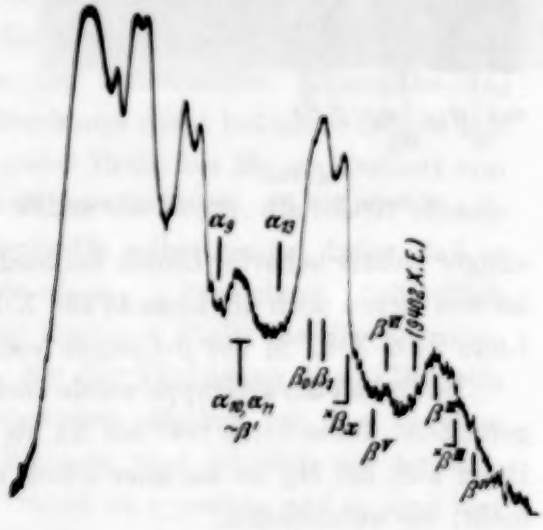


Fig. 2d.

K-Serie von Mg. Mg-Antikathode; das Rohr mit O_2 gefüllt.

bezeichneten Linie entspricht; die Annahme, daß die erwähnte Linie eine selbständige der β^{V} ähnliche Linie ist, wird aber auch durch den Umstand gestützt, daß sie bei Mg gerade dann relativ stärker hervortrat, wenn auf die Antikathode MgO aufgetragen wurde oder wenn das Rohr mit metallischer Mg-Antikathode mit Sauerstoff gefüllt wurde.

In Richtung der kürzeren Wellen traten zuletzt noch zwei Linien hervor, die ich mit β^{VII} und β^{VIII} bezeichnete. Diese Linien bilden bei Na ein breites, diffuses sehr schwaches Band ohne Andeutung einer Auflösung. Auch bei

Mg war es nicht möglich, sie als zwei Linien zu messen, jedoch ist bei diesem Element schon bemerkbar, daß es sich hier um zwei Linien handelt. Demgegenüber sind sie schon bei Al als zwei aufgelöste Linien meßbar. Bei diesem

Fig. 3a.

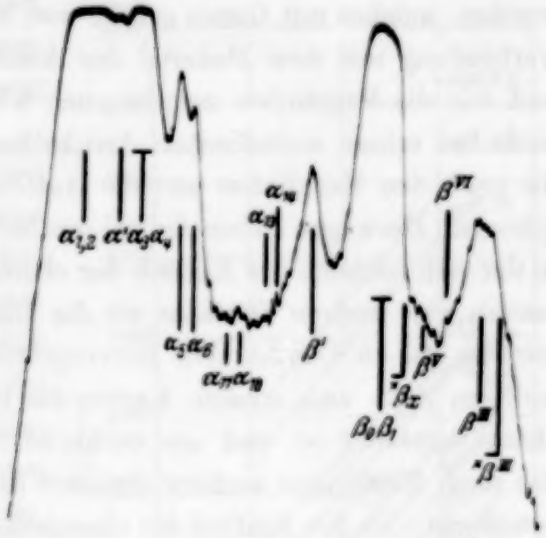


Fig. 3b.

K-Serie von Al, α-Gruppe. Al-Antikathode; das Rohr mit Luft gefüllt.

Fig. 3c.

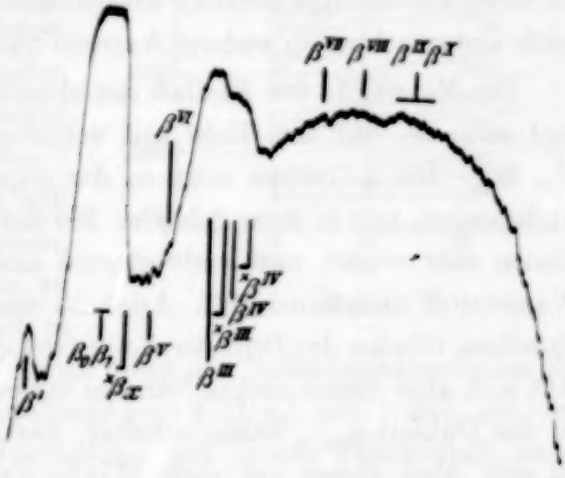


Fig. 3d.

K-Serie von Al, β-Gruppe. Al-Antikathode; das Rohr mit Luft gefüllt.

Element konnte man sogar noch weiter in Richtung der kürzeren Wellen zwei breite Linien messen (β^{IX}, β^{X}).

In den Fig. 1, 2 und 3 sind die diskutierten Spektren reproduziert. Auch schon früher von anderen Autoren gefundene Linien sind neu gemessen. Die stärkeren Linien dieser Spektren traten etwas überexponiert auf, doch war es möglich, alle Aufnahmen relativ zu $K\alpha_{1,2}$ auszumessen.

Die gefundenen Werte der Wellenlängen der Linien und die zugehörigen Werte ν/R wie auch $\sqrt{\nu/R}$ sind in den Tabellen 1 bis 3 mitgeteilt.

Es sei noch bemerkt, daß die Aufnahmen mit dem Ionenrohr gemacht wurden, welches mit Gasen gefüllt war, bei denen eine eventuelle chemische Verbindung mit dem Material der Antikathode nicht ausgeschlossen war, und wie die Ergebnisse zeigen, auch wirklich eingetreten ist. Daher sind auch bei reinen metallischen Antikathoden diejenigen Linien vorhanden, die nach den Resultaten anderer Autoren den gebundenen Elementen zugehören. Deswegen haben die bei uns hervortretenden Linien der β-Gruppe, in der sich nämlich der Einfluß der chemischen Bindung stärker bemerkbar macht, eine andere Struktur als die Linien der reinen Metalle oder auch nur der reinen Oxyde. Die hervorgetretenen Linien haben auf der kurzwelligen Seite eine scharfe Kante, die für die Linien des freien Elements charakteristisch ist und ein mehr oder minder ausgeprägtes Maximum, das nach Messungen anderer Autoren der Linie des gebundenen Elements entspricht. Da der Einfluß der chemischen Bindung auf die Struktur dieser Linien wenigstens bei Mg und Al bekannt ist, war hier dieser Umstand kein Hindernis. Es ist interessant, daß bei Na, trotzdem es nur in gebundenem Zustand auf die Antikathode aufgetragen wurde, die β_x-Linie auftrat, die nach Untersuchungen anderer Autoren nur bei freien Elementen vorkommt.

Bei Mg wurde der Einfluß der chemischen Bindung näher untersucht, und zwar so, daß das Rohr mit verschiedenen Gasen gefüllt wurde (N_2, H_2, O_2). Die α-Gruppe zeigt in der gegenseitigen Lage der Linien keine Änderungen, nur in ihrer Schärfe. Bei der Füllung mit Stickstoff waren die Linien sehr scharf, und verbreiterten sich folgeweise bei der Füllung mit Wasserstoff und Sauerstoff. Auch ist das Verhältnis der Intensitäten der einzelnen Glieder der Dublette der α-Gruppe nicht immer dasselbe. Darüber läßt sich aber bisher nichts Näheres sagen. Bei der Füllung mit Sauerstoff ist das Dublett $\alpha_{13,\,14}$ kaum sichtbar, das Dublett $\alpha_{11,\,10}$ ist nicht aufgelöst, da sich über dieses die nach Hjalmar als β' bezeichnete Linie überlagert. In der β-Gruppe konnte man dagegen sehr starke Änderungen in der Struktur mancher Linien beobachten. Besonders sichtbar war das bei den Linien $\beta_{0,1}$ und β_x. Diese Änderungen sind jedoch auf Grund der Resultate anderer Autoren erklärlich. Eine Verschiebung der Maxima, die, wie früher erwähnt, den chemisch gebundenen Elementen entsprechen, wurde bei der Füllung mit verschiedenen Gasen nicht beobachtet.

In der Fig. 4 ist das Moseleysche Diagramm der einzelnen Linien dargestellt. Als Abszisse ist die Atomzahl, als Ordinate die Differenz $\Delta\sqrt{\nu/R}$ der Werte $\sqrt{\nu/R}$ der einzelnen Linien und des Wertes $\sqrt{\nu/R}$ der Linie $K\alpha_{1,2}$

angenommen. Es ist daraus die gegenseitige Zugehörigkeit der einzelnen Linien und die Genauigkeit ihrer Messungen ersichtlich. Letzten Endes konnte man dort, wo eine unmittelbare Entscheidung über die Zugehörigkeit zur α- oder β-Gruppe nicht möglich war, nach dem Verlauf des Moseleyschen Diagramms die Entscheidung treffen.

Weiter ist ersichtlich, daß man die Existenz der hier angegebenen Linien der untersuchten Elemente als sicher erwiesen betrachten kann.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß man in dieser Richtung weitere Ergebnisse mit dem Ionenrohr in Verbindung mit einer anderen fokussierenden Methode erhalten könnte, als mit der, welche ich ausgearbeitet und in dieser Arbeit benutzt habe (welche aber keine große experimentelle Mittel verlangt); denn es sind mit solchen am Anfang erwähnten fokussierenden Methoden große Fortschritte erreicht worden, auch von Sandström[1]) in den Absorptionsspektren. Ich will in dieser Hinsicht nur bemerken, daß, wie z. B. aus den Aufnahmen zu einer schon oben zitierten Arbeit in der ZS. f. Phys. (l. c.) und einer Arbeit über die Nichtdiagrammlinien der K-Serie von Dolejšek und Engelmannová (l. c.) ersichtlich ist, mit dem erwähnten Ionenrohr in Verbindung mit einem Plankristall einige neue Linien gefunden wurden, die mit den anderen Röhren für die langwelligen X-Strahlen nur durch Verwendung der fokussierenden Methoden nachgewiesen werden konnten.

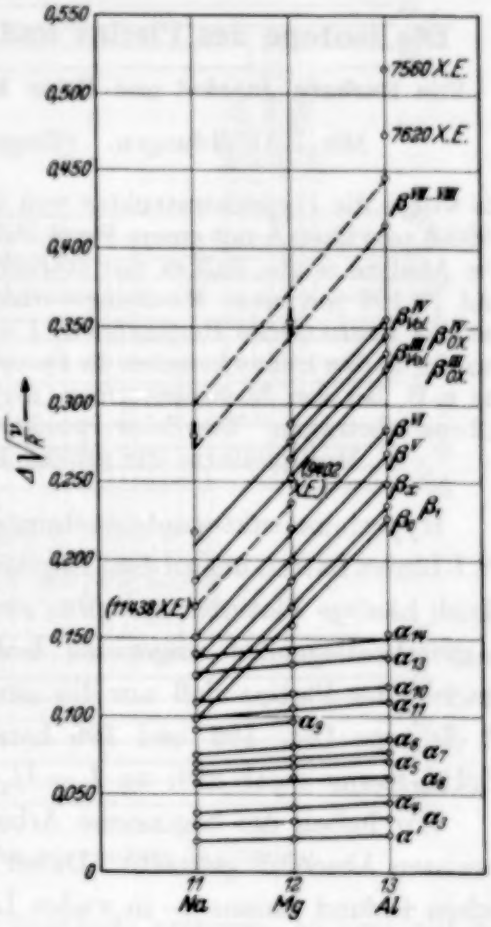


Fig. 4.

Herrn Prof. Dr. V. Dolejšek erlaube ich mir, für das Zustandekommen der vorliegenden Arbeit und sein dauerndes Interesse an ihr meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Prag, Spektroskopisches Institut der Karls-Universität.

[1]) A. Sandström, Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsaliensis **4**, Nr. 9, 1935.

Zur Hyperfeinstruktur der Platinisotope.

Erste Mitteilung.

Die Isotope des Platins und die Lage ihrer Schwerpunkte.

Von **Barbara Jaeckel** und **Hans Kopfermann** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1936.)

Es wurde die Hyperfeinstruktur von 46 Pt I-Linien im Spektralgebiet zwischen 5900 Å und 2350 Å mit einem Perot-Fabry-Etalon photographiert und analysiert. Die Analyse zeigte, daß es vier stärkere Pt-Isotope gibt, Pt 194, Pt 195, Pt 196 und Pt 198 mit dem Mischungsverhältnis von etwa 10 : 9 : 7 : 2. Das Pt 195 hat das mechanische Kernmoment $I = {}^1/_2$. Aus der Lage der Isotopenverschiebungen in den Linien konnten die Isotopentermverschiebungen bestimmt werden, die z. B. bei den Multiplettermen der Elektronenkonfiguration $5d^8\ 6s^2$ bis zu 0,2 cm^{-1} betragen. Die Schwerpunktslagen sind so, daß das Pt 194 in jedem Multipletterm die größte Ionisierungsarbeit besitzt.

Hyperfeinstrukturuntersuchungen an einigen im Sichtbaren gelegenen Pt I-Linien hatten uns zu dem Ergebnis geführt, daß es drei starke, annähernd gleich häufige Platinisotope gibt, zwei aufeinander folgende gerade und ein dazwischenliegendes ungerades Isotop. Der Vergleich mit dem Mischgewicht des Platins ließ nur die eine Möglichkeit zu, daß es sich um die Pt-Isotope 194, 195 und 196 handelt. Das mechanische Moment des Pt 195-Kerns ergab sich zu $I = {}^1/_2$[1]).

Wir haben die begonnene Arbeit inzwischen erweitert und zu einem gewissen Abschluß gebracht. Dabei zeigte sich, daß — über den ursprünglichen Befund hinaus — in vielen Linien eine überzählige schwache Komponente auftritt, die auf Grund ihrer Lage einem weiteren geraden Pt-Isotop zugeordnet werden muß, dem Pt 198. Über einen Teil unserer Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden.

Die Einordnung der Pt I-Linien in ein Multiplettermschema ist bisher erst zu einem geringen Teil gelungen. Man kennt nur drei Gruppen von Termen, die miteinander kombinieren: die Gruppe der Grundzustände und zwei angeregte Termgruppen (siehe Fig. 1). Die Übergänge von der mittleren Gruppe zu den Grundzuständen enthalten die stärksten Pt I-Linien, deren Mehrzahl im nahen Ultraviolett liegt. Livingood[2]) hat Elektronenkonfigurationen für die bekannten Terme angegeben und ihnen zum größeren Teil Termsymbole zugeordnet. Die J-Werte aller Zustände

---

[1]) Barbara Fuchs u. H. Kopfermann, Die Naturwissensch. **23**, 372, 1935. — [2]) I. J. Livingood, Phys. Rev. **34**, 185, 1929.

sind bekannt. In Fig. 1 haben wir diejenigen Zustände mit ihren Übergängen eingezeichnet, die von uns analysiert worden sind. Auf der linken Seite stehen die Livingoodschen Elektronenanordnungen und Term-

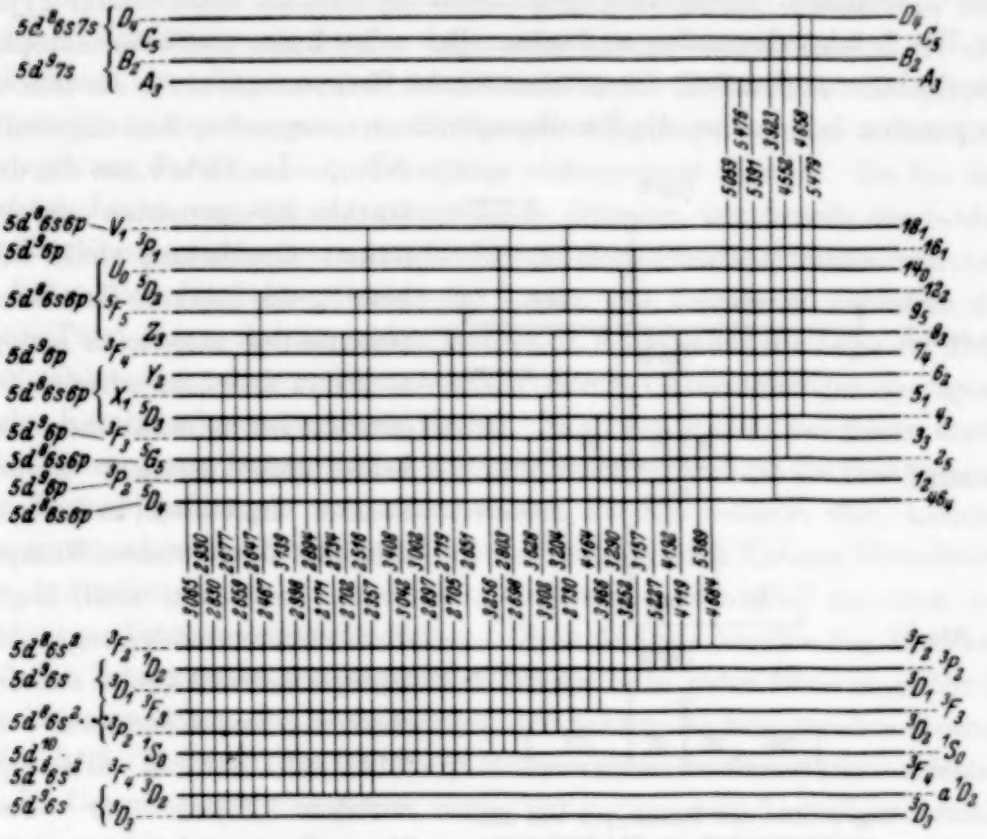


Fig. 1. Multiplettermschema der untersuchten Pt I-Linien.

symbole; da letztere aber nicht alle Zustände erfassen, so sind auf der rechten Seite der Figur auch die älteren Haußmannschen Termbezeichnungen[1]) vermerkt.

Wir haben vier verschiedene immer wiederkehrende Typen von Pt I-Hyperfeinstrukturen gefunden, von denen in Fig. 2 je ein Repräsentant abgebildet ist. Am aufschlußreichsten ist der Typus *d*, bei dem neben einer zentralen Gruppe von drei äquidistanten Komponenten zwei Randkomponenten beobachtet werden, deren Abstände von der Mittelgruppe so bemessen sind, daß der Schwerpunkt der Randkomponenten stets zwischen die starken Komponenten der zentralen Gruppe fällt. Auf Grund der Erfahrungen, die beim Studium der Hyperfeinstrukturen der schwersten Elemente gemacht worden sind, läßt sich daraus bereits mit großer Wahr-

[1]) A. C. Haußmann, Astrophys. Journ. **66**, 333, 1927.

scheinlichkeit der Schluß ziehen, daß die drei Mittelkomponenten drei aufeinander folgenden geraden Pt-Isotopen und die Randkomponenten einem ungeraden Isotop zuzuordnen sind, welch letzteres das mechanische Moment $I = {}^1/_2$ besitzt[1]). Unter dieser Voraussetzung sind die anderen drei Typen der Fig. 2 folgendermaßen zu deuten: Bei *a* ist keine meßbare Isotopenverschiebung vorhanden, die mittlere starke Komponente stellt die Summe der geraden Isotope dar, die Randkomponenten entsprechen dem ungeraden Isotop. Im Falle *b*, wo die drei starken Komponenten sehr genähert äquidistant sind, fällt zufällig die stärkere Randkomponente des ungeraden Isotops so genau mit dem schwächsten geraden Isotop zusammen, daß beide nicht getrennt werden können. Im Falle *c*, in dem nur drei fast äquidistante Komponenten zu sehen sind, liegen die Komponenten des ungeraden Isotops ziemlich genau auf den starken geraden Isotopen. Es fällt auf, daß in allen genannten Fällen nur zwei Komponenten des ungeraden Isotops zu beobachten sind, obwohl entsprechend den *J*-Werten des betreffenden Übergangs zwei, drei oder vier Komponenten erwartet werden müssen. Das Fehlen der dritten und vierten Komponente, die gemäß den Intensitätsregeln um so schwächer sein sollen, je größer die *J*-Werte sind, erklärt sich aus der Besonderheit des Pt I-Spektrums, die darin besteht, daß die Linien mit großem *J* weitaus die intensivsten sind. Es konnten

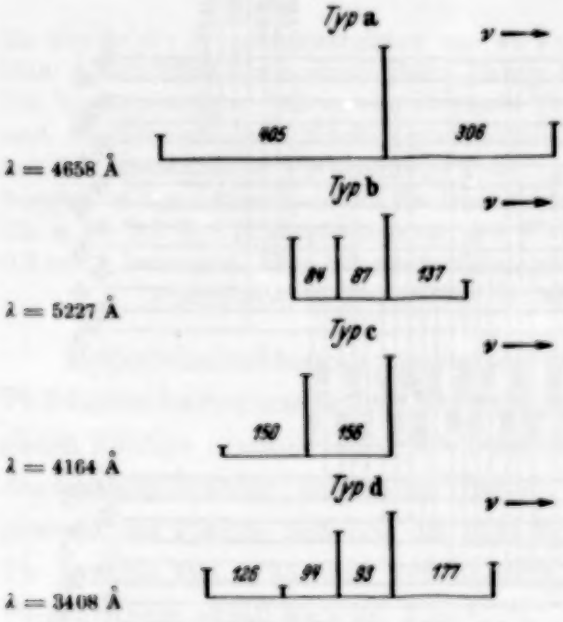


Fig. 2. Die vier Haupttypen von Aufspaltungsbildern im Pt I-Spektrum.

[1]) Bekanntlich spalten nur Isotope mit ungerader Massenzahl je nach der Größe ihres Kernmoments in eine mehr oder weniger große Zahl von Komponenten auf (magnetische Aufspaltung). Die geraden Isotope dagegen zeigen keine Aufspaltung (jedem Isotop entspricht eine einzige Komponente). Während letztere bei den mittelschweren Elementen fast immer in eine einzige Linie zusammenfallen, beobachtet man bei den schwersten Elementen, daß bei gewissen Übergängen die Komponenten der geraden Isotope gegeneinander verschoben sind (Isotopieverschiebungseffekt), und zwar so, daß die Komponenten sehr genähert äquidistant liegen. Die Schwerpunkte der Komponenten der ungeraden Isotope fallen stets zwischen die entsprechenden geraden Isotope, so daß sich die Schwerpunkte sämtlicher Isotope in der Reihe der Isotopengewichte anordnen.

nur mit großer Mühe und sehr langen Belichtungszeiten einige $0 \longleftrightarrow 1$- und ein einziger $1 \longleftrightarrow 1$-Übergang mit allen Komponenten photographiert werden.

Von den eben dargelegten Vorstellungen ausgehend wurde eine Einordnung der Komponenten des ungeraden Isotops vorgenommen, die sich auf dieser Grundlage restlos durchführen ließ. Es konnten die Hyperfeinstrukturaufspaltungen von 27 Termen festgelegt werden, wobei jede Aufspaltung durch mehrere Übergänge sichergestellt wurde[1]). Da bei den meisten Linien aus den eben dargelegten Gründen nur jeweils die beiden starken Komponenten des ungeraden Isotops photographiert werden konnten, so ließen sich die Schwerpunkte der Linien erst berechnen, nachdem das ganze Termschema des ungeraden Isotops, d. h. also auch die Lage der nicht beobachteten schwachen Komponenten durch Untersuchungen genügend vieler Kombinationen eindeutig festlag. In all den Fällen, bei denen durch Überlagerung von Komponenten der verschiedenen Isotope die Bestimmung der Termaufspaltungen mit übernormalen Fehlern belastet war, konnten aus genügend vielen Übergängen mit den betreffenden Termen Mittelwerte der Aufspaltungen gebildet werden, die zum großen Teil die eben beschriebene Ungenauigkeit ausglichen. Diese Analyse brachte das Resultat, daß der Schwerpunkt des ungeraden Isotops S in jeder Linie ungefähr in die Mitte zwischen die Komponenten der beiden starken geraden Isotope fällt. In der Mehrzahl der Fälle liegt S etwas näher zu dem stärksten Isotop hin[2]). Um ganz sicher zu gehen, haben wir zur genauen Lagenbestimmung von S nur Linien vom Typus d gewählt, bei dem ja keine Komponentenüberlagerungen stattfinden. Als Beispiel sei die Linie $\lambda = 3408$ Å ($5d^8\,6s^2\,{}^3F_4 - 5d^8\,6s\,6p\,{}^5D_4$), die von allen ultravioletten Linien dieses Typs die bestaufgelöste Struktur hat, betrachtet, und ferner die Linie $\lambda = 5391$ Å ($5\,d^9\,6\,p\,{}^3F_3 - 5\,d^9\,7\,s\,B_2$), die die einzige im Sichtbaren gelegene Linie dieser Aufspaltungsart ist. In Fig. 3a und b sind die Isotopenlagen dieser beiden Übergänge abgebildet. Dabei ist zu bemerken, daß $\lambda = 5391$ Å wegen ihrer günstigen Lage bezüglich des Auflösungsvermögens des Fabry-Perot mit etwa der gleichen Genauigkeit gemessen werden konnte wie $\lambda = 3408$ Å, obwohl ihre Aufspaltung wesentlich kleiner ist. Beide Linien

[1]) Über die Einordnung der Komponenten des ungeraden Isotops in ein einheitliches Termschema wird B. Jaeckel in ihrer demnächst erscheinenden Dissertation berichten. Dort werden auch eine Tabelle der Linienaufspaltungen sowie eine Beschreibung der experimentellen Einzelheiten, speziell der lichtstarken Erzeugung des Pt I-Spektrums mitgeteilt werden. — [2]) Die Unsicherheit in der Festlegung von S wird in der Hauptsache durch Komponentenüberlagerungen bedingt.

wurden mit einer Schüler-Hohlkathode in flüssiger Luft erzeugt[1]); die Komponentenabstände liegen bei der grünen Linie auf etwa 0,001 cm^{-1}, bei der ultravioletten Linie auf etwa 0,002 cm^{-1} fest. Bei $\lambda = 3408$ Å ist eine Kontrolle für die Lage von S möglich, die unabhängig von der Bestimmung des Termschemas des ungeraden Isotops ist. Da nämlich bei dieser Linie, wie oben vermerkt wurde, die Intensität der beiden nicht beobachteten Komponenten des ungeraden Isotops wegen der hohen J-Werte extrem schwach ist (je 2% der stärkeren Randkomponente), beide außerdem völlig symmetrisch zu den Randkomponenten liegen müssen, so läßt sich der Schwerpunkt S in diesem Falle auch unmittelbar dadurch finden, daß man den Abstand der Randkomponenten im umgekehrten Verhältnis ihrer Intensitäten teilt. Der so bestimmte Schwerpunkt fällt quantitativ mit dem aus den Termaufspaltungen gefundenen S zusammen. (Für $\lambda = 5391$ Å läßt sich dieses Verfahren nicht anwenden, da dort nur *eine* schwache Komponente — mit relativ höherer Intensität — existiert.)

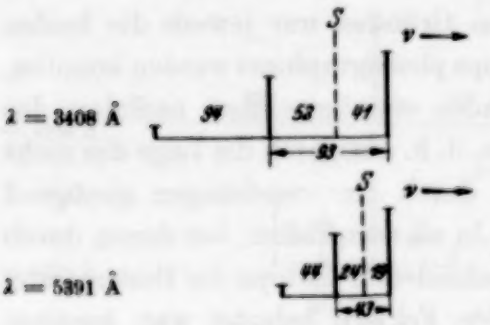


Fig. 3. Schwerpunktslagen für zwei Linien vom Typus d.

Es ist damit also sichergestellt, daß ebenso wie in den bisher untersuchten schwersten Elementen auch im Pt der Schwerpunkt des ungeraden Isotops relativ zu seinen beiden benachbarten geraden Isotopen unsymmetrisch liegt, und zwar näher zum stärksten geraden Isotop hin. Allerdings ist hier die Unsymmetrie weniger ausgeprägt als in den bisher bekannten Fällen.

Die Erfahrungen über den Isotopieeffekt haben gelehrt, daß der Schwerpunkt eines ungeraden Isotops stets zu dem nächst *niedrigeren* geraden Isotop hin liegt. Unter der Annahme, daß diese Regel eine allgemeingültige Gesetzmäßigkeit ist, schließen wir aus dem gewonnenen Befund über die Lage von S, daß das stärkste gerade Isotop unter den vier beobachteten Pt-Isotopen das niedrigste Atomgewicht besitzt.

Durch geeignete Wahl des Etalonabstandes läßt sich erreichen, daß für eine bestimmte Linie die beiden Randkomponenten benachbarter Ordnung genau aufeinander fallen. Man bekommt dann für den Typus d ein Bild, wie es in Fig. 5β wiedergegeben ist. Hier lassen sich die Intensitäten der vier Isotope relativ gut abschätzen. Der Vergleich dieser Schätzung

[1]) Die Aufnahmen mit gekühlter Hohlkathode sind von K. Krebs gemacht.

mit dem bekannten Mischgewicht des Platins von 195,2 führt dann zu dem Resultat, daß es vier Pt-Isotope gibt, Pt 194, Pt 195, Pt 196 und Pt 198, die etwa im Verhältnis von 10 : 9 : 7 : 2 gemischt sind[1]). Weitere schwächere Isotope können nicht ausgeschlossen werden, wenn ihre Intensität mindestens dreimal geringer ist als die des Pt 198. Intensitätsmessungen, die das Mischungsverhältnis der Pt-Isotope mit möglichster Genauigkeit angeben, sollen in einer weiteren Arbeit mitgeteilt werden.

Um die Isotopenlagen in den Multipletttermen festzustellen, bedarf es einer genaueren Diskussion der Isotopenverschiebungen in den einzelnen Linien. In Tabelle 1 sind die von uns gemessenen Abstände der Komponenten der drei geraden Isotope verzeichnet. Bezüglich der Genauigkeit der Komponentenabstände ist zu beachten, daß die starken Linien bei der Temperatur der flüssigen Luft photographiert werden konnten, während die schwächeren Linien nur bei ungekühlter Kathode in genügender Intensität zu erzeugen waren. Erstere sind daher wesentlich besser definiert. Im Grünen wurde an den besten Linien ein Auflösungsvermögen von annähernd 900000 erreicht[2]), bei 3000 Å günstigstenfalls ein solches von 600000[3]). Unterhalb von 2500 Å nahm die Definition der Linien wegen des mangelnden Auflösungsvermögens des Etalons schnell ab. Bei einem großen Teil der Linien sind die Komponenten der geraden Isotope von solchen des Pt 195 überlagert, was einen gewissen Unsicherheitsfaktor für die Festlegung der Isotopenverschiebungen ausmacht, der aber, nachdem die Lagen der Pt 195-Komponenten aus dem Termschema dieses Isotops bestimmt waren, weitgehend behoben werden konnte. Der Abstand $\Delta\nu_1$ (Pt 198 → Pt 196) ließ sich wegen der kleinen Intensität der Pt 198-Komponente weniger genau festlegen als $\Delta\nu_2$ (Pt 196 → Pt 194). Die Linien, die zum $5\,d^9\,6\,s\,{}^3D_3$- und zum $5\,d^9\,6\,s\,{}^3D_1$-Zustand führen, haben extrem kleine Isotopieverschiebungen, die bis auf einen Fall nur als Unsymmetrie festgestellt und aus dieser geschätzt werden konnten.

---

[1]) Auf Grund des chemischen Mischgewichts, das als nicht sehr genau gilt, und der beobachteten Häufigkeit der Isotope wäre auch das folgende Isotopenvorkommen möglich: Pt 196 : Pt 195 : Pt 194 : Pt 192 = 10 : 9 : 7 : 2. Die oben gefundene Schwerpunktslage des Pt 195 relativ zu seinen Nachbarn schließt aber diese Möglichkeit aus. — Unserer ersten Veröffentlichung hatten nur Linien vom Typus *a* und *b* zugrunde gelegen, wodurch uns das Pt 198 entgehen mußte. Der Vergleich mit dem Mischgewicht hatte daher zu etwas anderen Isotopenhäufigkeitszahlen geführt als zu den hier berichteten. — [2]) Herrn Dr. Ritschl danken wir auch an dieser Stelle für die Verspiegelungen der Etalonplatten mit Silber. — [3]) Herr Dr. Hochheim hatte uns freundlicherweise die Ultraviolettverspiegelungen hergestellt. Der Güte dieser Spiegel verdanken wir in erster Linie die Resultate dieser Arbeit.

Tabelle 1. Verzeichnis der Isotopenverschiebungen in Einheiten von 10^{-3} cm^{-1} gemessen.
$\Delta\nu_1$ = Abstand Pt 198 gegen Pt 196. R bedeutet: Pt 198 liegt nach Rot hin.
$\Delta\nu_2$ = Abstand Pt 196 gegen Pt 194. V bedeutet: Pt 198 liegt nach Violett hin.

Übergang	λ in Å	$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$	Richtung der Verschiebung	Typ	Bemerkungen über die Gruppe der geraden Isotope
$5d^9\,6s\,{}^3D_3 - 5d^9\,6p\;\;{}^3P_2$	3065	45	45	R	d	Nicht völlig getrennt
$- 5d^9\,6p\;\;{}^3F_3$	2930	$\leqq 30$	$\leqq 30$	R	d	Schwach unsymmetrisch
$- 5d^8\,6s\,6p\,{}^5D_3$	2830	—	—		a	Völlig symmetrisch
$- 5d^8\,6s\,6p\;Y_2$	2677	$\leqq 40$	$\leqq 40$	R	d	Unsymmetrisch
$- 5d^9\,6p\;\;{}^3F_4$	2659	$\leqq 40$	$\leqq 40$	R	d	Unsymmetrisch
$- 5d^8\,6s\,6p\;Z_3$	2647	$\leqq 50$	$\leqq 50$	R	d	Unsymmetrisch
$- 5d^8\,6s\,6p\,{}^5D_2$	2467	—	—		a	
$5d^9\,6s\,{}^3D_2 - 5d^9\,6p\;\;{}^3P_2$	3139	~ 80	80	R	d	$\Delta\nu_1$ sehr schwach
$- 5d^9\,6p\;\;{}^3F_3$	2998	60	60	R	d	Gerade getrennt
$- 5d^8\,6s\,6p\,{}^5D_3$	2894	$\leqq 40$	$\leqq 40$	R	d	Unsymmetrisch
$- 5d^8\,6s\,6p\;X_1$	2771	—	—	R	b	Linie breit
$- 5d^8\,6s\,6p\;Y_2$	2734	~ 70	70	R	d	$\Delta\nu_1$ sehr schwach
$- 5d^8\,6s\,6p\;Z_3$	2702	75	76	R	d	
$- 5d^8\,6s\,6p\,{}^5D_2$	2516	$\leqq 70$	$\leqq 70$	R	d	Stark unsymmetrisch
$- 5d^8\,6s\,6p\;V_1$	2357	$\leqq 50$	$\leqq 50$	R	d	Unsymmetrisch
$5d^8\,6s^2\,{}^3F_4 - 5d^8\,6s\,6p\,{}^5D_4$	3408	94	93	R	d	
$- 5d^8\,6s\,6p\,{}^5G_5$	3042	95	94	R	d	
$- 5d^9\,6p\;\;{}^3F_3$	3002	—	175	R		Von Pt 195 überlagert
$- 5d^8\,6s\,6p\,{}^5D_3$	2897	105	115	R	c	
$- 5d^9\,6p\;\;{}^3F_4$	2719	179	159	R	c	
$- 5d^8\,6s\,6p\;Z_3$	2705	166	146	R	c	
$- 5d^8\,6s\,6p\,{}^5F_5$	2651	89	87	R	d	
$5d^8\,6s^2\,{}^3P_2 - 5d^9\,6p\;\;{}^3F_3$	3628	—	129	R		Von Pt 195 überlagert
$- 5d^8\,6s\,6p\;X_1$	3302	73	75	R	b	
$- 5d^8\,6s\,6p\;Z_3$	3204	120	100	R	c	
$- 5d^8\,6s\,6p\;V_1$	2730	65	85	R	c	
$5d^8\,6s^2\,{}^3F_3 - 5d^9\,6p\;\;{}^3F_3$	4164	150	156	R	c	Mittlere Komp. unsymm.
$- 5d^8\,6s\,6p\,{}^5D_3$	3966	125	120	R	c	
$5d^9\,6s\,{}^3D_1 - 5d^8\,6s\,6p\,{}^5D_2$	3290	$\leqq 40$	$\leqq 40$	R	d	Schwach unsymmetrisch
$- 5d^8\,6s\,6p\;U_0$	3252	—	—		a	
$- 5d^9\,6p\;\;{}^3P_1$	3157	—	—			
$5d^9\,6s\,{}^1D_2 - 5d^9\,6p\;\;{}^3P_2$	5227	84	87	R	b	
$- 5d^8\,6s\,6p\;Y_2$	4192	75	73	R	b	
$- 5d^8\,6s\,6p\;Z_3$	4119	77	82	R	b	
$5d^8\,6s^2\,{}^3F_2 - 5d^9\,6p\;\;{}^3F_3$	5369	135	158	R	c	Mittlere Komp. unsymm.
$- 5d^8\,6s\,6p\;X_1$	4684	~ 80	123	R	c	
$5d^9\,6p\,{}^3P_2 - 5d^9\,7s\;\;A_3$	5059	~ 20	~ 20		b	Unaufgelöst
$5d^9\,6p\,{}^3F_3 - 5d^9\,7s\;\;A_3$	5476	40	41	R	b	
$5d^9\,6p\,{}^3F_3 - 5d^9\,7s\;\;B_2$	5391	44	43	R	d	
$5d^8\,6s\,6p\,{}^5D_4 - 5d^8\,6s\,7s\;\;C_5$	3923	—	—		a	
$5d^8\,6s\,6p\,{}^5G_5 - 5d^8\,6s\,7s\;\;C_5$	4552	—	—		a	
$5d^8\,6s\,6p\,{}^5D_3 - 5d^8\,6s\,7s\;\;D_4$	4658	—	—		a	
$5d^8\,6s\,6p\,{}^5F_5 - 5d^8\,6s\,7s\;\;D_4$	5479	—	—		a	
$5d^{10}\,{}^1S_0 - 5d^8\,6s\,6p\;X_1$	3256	80	85	V	c	
$- 5d^9\,6p\;\;{}^3P_1$	2803	66	80	V	c	
$- 5d^8\,6s\,6p\;V_1$	2698	64	74	V	b	

Bei näherer Betrachtung der Tabelle 1 fällt die Tatsache auf, daß in allen Linien die Komponente des Pt 198 größere Wellenlänge besitzt als die des Pt 196, diese wiederum langwelliger ist als die Komponente des Pt 194 (siehe Spalte 5 der Tabelle 1). Nur bei den auf dem $5\,d^{10}\,{}^1S_0$-Term endigenden Linien ist die Reihenfolge umgekehrt. Von allen untersuchten Grundzuständen ist der $5\,d^{10}\,{}^1S_0$-Zustand der einzige, der in der äußersten Schale kein s-Elektron enthält. Er muß also nach den bisher gemachten Erfahrungen wesentlich kleinere Isotopieverschiebung besitzen als die übrigen Grundterme, wenn in ihm die Isotopenschwerpunkte überhaupt gegeneinander verschoben sind. Wir setzen für ihn die Isotopieverschiebung Null an, wobei wir schlimmstenfalls in Kauf nehmen müssen, daß alle in Tabelle 2 angegebenen Schwerpunktsabstände um eine vernachlässigte — sicherlich kleine — Verschiebung im ${}^1S_0$-Zustand zu vergrößern sind. Unter dieser Voraussetzung findet man mit Hilfe der gemessenen $\Delta\nu$-Werte der Tabelle 1 die Isotopenverschiebungen $\delta\nu$ in den Multipletterm. Auch für diese Bestimmung sind wegen der vielen Kombinationen, die gemessen wurden, genügend Kontrollen vorhanden, um die Richtigkeit der Werte zu prüfen.

Die wichtigsten Resultate, die sich dabei ergaben, sind die folgenden:

1. Der Abstand Pt 198 → Pt 196 ist sehr genau gleich demjenigen von Pt 196 → Pt 194, was an den Linien ohne Komponentenüberlagerung (Typus *d*) unmittelbar sichtbar wird. In den Fällen, in denen die gemessenen Werte von $\Delta\nu$ mit denen von $\delta\nu$ nicht übereinstimmen, sind Komponentenüberlagerungen vorhanden (Typus *b* und *c*).

Tabelle 2. Verschiebung $\delta\nu$ der Pt 194- gegen die Pt 196-Terme, gemessen in Einheiten von $10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Termbezeichnung	$\delta\nu$ Pt 194 → Pt 196	Termbezeichnung	$\delta\nu$ Pt 194 → Pt 196
$5\,d^9\,6\,s\quad {}^3D_3$	82	$5\,d^8\,6\,s\,6\,p\quad X_1$	85
$\quad\quad {}^3D_2$	117	$5\,d^8\,6\,s\,6\,p\quad Y_2$	47
$5\,d^8\,6\,s^2\quad {}^3F_4$	203	$5\,d^9\,6\,p\quad {}^3F_4$	∼ 40
$5\,d^{10}\quad {}^1S_0$	0	$5\,d^8\,6\,s\,6\,p\quad Z_3$	45
$5\,d^8\,6\,s^2\quad {}^3P_2$	160	$5\,d^8\,6\,s\,6\,p\ {}^5F_5$	116
$\quad\quad {}^3F_3$	205	$5\,d^8\,6\,s\,6\,p\ {}^5D_2$	∼ 50
$5\,d^9\,6\,s\quad {}^3D_1$	∼ 90	$5\,d^8\,6\,s\,6\,p\quad U_0$	∼ 70
$\quad\quad {}^1D_2$	123	$5\,d^9\,6\,p\quad {}^3P_1$	∼ 75
$5\,d^8\,6\,s^2\quad {}^3F_2$	200	$5\,d^8\,6\,s\,6\,p\quad V_1$	75
$5\,d^8\,6\,s\,6\,p\ {}^5D_4$	110	$5\,d^9\,7\,s\quad A_3$	15
$5\,d^9\,6\,p\quad {}^3P_2$	37	$5\,d^9\,7\,s\quad B_2$	12
$5\,d^8\,6\,s\,6\,p\ {}^5G_5$	109	$5\,d^8\,6\,s\,7\,s\quad C_5$	∼ 100
$5\,d^9\,6\,p\quad {}^3F_3$	55	$5\,d^8\,6\,s\,7\,s\quad D_4$	∼ 100
$5\,d^8\,6\,s\,6\,p\ {}^5D_3$	85		

2. In allen Multiplettermen liegt der Pt 194-Term am tiefsten, hat also die größte Ionisierungsspannung.

In Tabelle 2 sind die gefundenen Isotopentermverschiebungen $\delta\nu$ zwischen Pt 194 und Pt 196 für alle untersuchten Terme angegeben. Von

Fig. 4. Isotopieverschiebung in einem Teil der untersuchten Multipletterme.

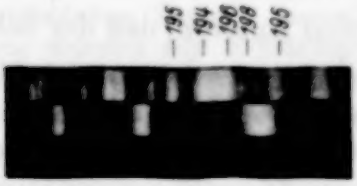
den Grundzuständen haben diejenigen, die der Elektronenkonfiguration $5\,d^9\,6\,s^2$ entsprechen, weitaus die größte Verschiebung. Die $\delta\nu$ der $5\,d^9\,6\,s$-Terme sind wesentlich kleiner. Es scheint uns fraglich, ob der zweittiefste Zustand ein $^3D_2$-Term ist, da er sowohl seiner magnetischen Aufspaltung

als auch seiner Isotopieverschiebung nach schlecht zum $^3D_3$- und $^3D_1$-Zustand paßt. Im ganzen sind die Größen der Isotopentermverschiebungen in befriedigender Übereinstimmung mit der Livingoodschen Bezeichnungsweise, einige Terme der ersten angeregten Termgruppe vielleicht ausgeschlossen.

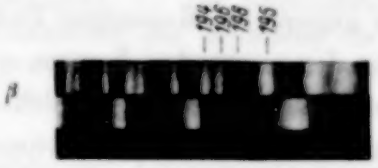
Die Isotopentermlagen sind in Fig. 4 dargestellt.

Fig. 5 zeigt die Vergrößerung der Originalaufnahmen von vier Pt I-Strukturen. Um das Pt 198 in der Wiedergabe genügend deutlich zu machen, sind die starken Komponenten überbelichtet.

Zum Schluß möchten wir uns kurz mit den Arbeiten anderer Autoren auseinandersetzen, die ebenfalls das Isotopenproblem des Platins in Angriff

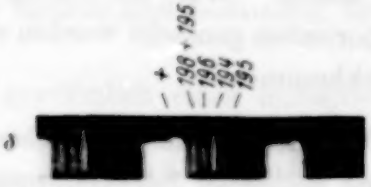


$\lambda = 3408$ Å aufgenommen mit 8 mm Etalon.



$\lambda = 3408$ Å aufgenommen mit 10 mm Etalon.

$\lambda = 4164$ Å aufgenommen mit 10 mm Etalon.



$\lambda = 5227$ Å aufgenommen mit 5 mm Etalon. (Die mit + bezeichnete Komponente gehört zu einer durch den Vorzerleger nicht genügend getrennten Nachbarlinie.)

Fig. 5. Originalaufnahmen einiger Pt I-Linien in fünffacher Vergrößerung.

genommen haben. Kurz nach dem Erscheinen unserer vorläufigen Notiz in den Naturwissenschaften teilte Dempster[1]) mit, daß es ihm gelungen sei, Massenspektrogramme von Platin zu erzeugen, aus denen hervorgeht, daß es Pt 192, Pt 194, Pt 195, Pt 196 und Pt 198 gibt. Über die Häufigkeit wird nur die Angabe gemacht, daß die drei mittleren Isotope annähernd gleich stark, das Pt 198 schwächer und das Pt 192 extrem schwach seien. Diese Ergebnisse sind in bester Übereinstimmung mit dem oben mitgeteilten Befund. Eine ausführliche Mitteilung Dempsters, die das Isotopenmischungsverhältnis angibt, steht noch aus.

[1]) A. I. Dempster, Nature **23**, 5, 1935.

Des weiteren haben Venkatesachar und Sibaiya[1]) Hyperfeinstrukturuntersuchungen an einigen violetten Pt I-Linien mit Hilfe einer Lummer-Platte gemacht. Aus dem Aussehen der Linien $\lambda = 3408$ Å und $\lambda = 3042$ Å haben sie auf das Vorhandensein von vier Pt-Isotopen geschlossen, drei geraden und einem ungeraden mit dem Spin $I = {}^1/_2$. Aus uns unerklärlichen Gründen sind aber ihre Messungen äußerst ungenau. Beispielsweise wird angegeben, daß $\lambda = 3408$ Å und $\lambda = 3042$ Å identische Struktur haben sollen. In Wirklichkeit ist der Abstand der Randkomponente von $\lambda = 3042$ Å um 0,09 cm^{-1} größer als der entsprechende Abstand bei $\lambda = 3408$ Å. (Die Randkomponenten benachbarter Ordnung von $\lambda = 3042$ Å fallen annähernd bei 8 mm Etalonabstand zusammen, diejenigen von $\lambda = 3408$ Å annähernd bei 10 mm Etalonabstand!) Infolge ihrer ungenauen Messungen finden die indischen Autoren, daß der Schwerpunkt des ungeraden Isotops nicht zum stärksten, sondern zum mittleren geraden Isotop hin liegt, weshalb sie mehr zu der Ansicht neigen, daß die gefundenen Linien den Isotopen Pt 192, Pt 194, Pt 195 und Pt 196 zuzuordnen seien. Alle Folgerungen, die in diesen Arbeiten über Größe von Termaufspaltungen und Isotopenverschiebungen gemacht werden, sind falsch. Auf die Intensitätsangaben, die bezüglich der Isotopenkomponenten gemacht worden sind, werden wir in einer anderen Mitteilung zurückkommen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die zur Verfügung gestellten Spektralapparate.

Der Firma Linde, die uns wiederum die nötigen Edelgase überlassen hat, sagen wir unseren besonderen Dank.

---

[1]) B. Venkatesachar u. L. Sibaiya, Nature **13**, 7, 1935; Proc. Ind. Acad. Science I, 955; **2**, 101, 1935.

Über die Energieniveaus des Elektrons in einem eindimensionalen Kristallmodell mit Lockerstellen.

(Mit Anwendung auf die Theorie des elektrischen Durchschlags.)

Von **A. Sokolow** und **N. Machalowa** in Tomsk.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Januar 1936.)

Es wurde das Verhalten der Elektronen in einem eindimensionalen Kristallmodell mit Lockerstellen untersucht. — Es wurde der Einfluß der Lockerstellen auf „zonenbildende" Niveaus und auch die Bedingung für das Auftreten neuer, in „verbotenen Zonen" liegender Niveaus gefunden. — Die Ergebnisse der Theorie wurden zur Erklärung einiger Eigenschaften des Kristalls, die mit seiner Leitfähigkeit verbunden sind, benutzt; speziell wurde der Versuch gemacht, den elektrischen Durchschlag von Isolatoren zu erklären.

Einleitung. Mit Anwendung der Methode der Quantenmechanik bei der Untersuchung der Bewegung eines Elektrons im Kristallgitter haben einige Autoren[1]) eine richtige Erklärung für viele Eigenschaften des Kristalls, so z. B. für die elektrische Leitfähigkeit der Metalle und Isolatoren, für den Hall-Effekt usw. gegeben.

Die genannten Autoren untersuchten gewöhnlich einen unbegrenzten Kristall, aber in der letzten Zeit erschienen schon einige Arbeiten[2]), in denen die Bewegung der Elektronen im begrenzten oder endlichen Kristall untersucht wurde. Es zeigte sich, daß die Begrenzung des Kristalls zum Auftreten von Oberflächenniveaus von Tamm führt, mit Hilfe deren es gelang, Wege zur Erklärung der Oberflächenladung der Isolatoren und anderen Erscheinungen zu finden.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Versuch gemacht, den Einfluß von Lockerstellen auf energetische Niveaus zu finden. Da es äußerst schwer fallen würde, die gestellte Aufgabe mit einem dreidimensionalen Modell zu lösen und da gegenwärtig Arbeiten in dieser Richtung vorliegen, die sich entweder auf einen unbegrenzten Kristall (Bloch, Wilson, Peierls usw.) oder auf einen nur von einem beständigen Potential einseitig begrenzten Kristall (Maue, Rijanow) beziehen, so mußte man die

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1929; A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 458, 1931; R. Peierls, Ann. d. Phys. **9**, 641, 1930 usw. — [2]) Ig. Tamm, ZS. d. Sow. Union **1**, 734, 1932; P. Rijanow, ZS. f. Phys. **89**, 806, 1934; A. W. Maue, ebenda **94**, 717, 1935; A. Sokolow, ebenda **90**, 520, 1934.

Lösung des vorliegenden Problems mit einem eindimensionalen Kristall beginnen, wobei der Einfachheit halber ein Kronig-Modell genommen[1]) wurde und die vorkommenden Lockerstellen als homogen und als in gleichen Entfernungen voneinander angenommen wurden. In diesem vereinfachten Modell kann man, wenigstens in qualitativer Beziehung, richtige Ergebnisse erhalten, während die spezifischen Eigenschaften der Auswahl der Potentialänderung hauptsächlich in quantitativer Hinsicht auf die Resultate wirken sollen.

§ 1. Ursprung der Fundamentalgleichungen. Fig. 1 zeigt die Veränderung der Potentialenergie im gegebenen Modell. Die Anzahlen der

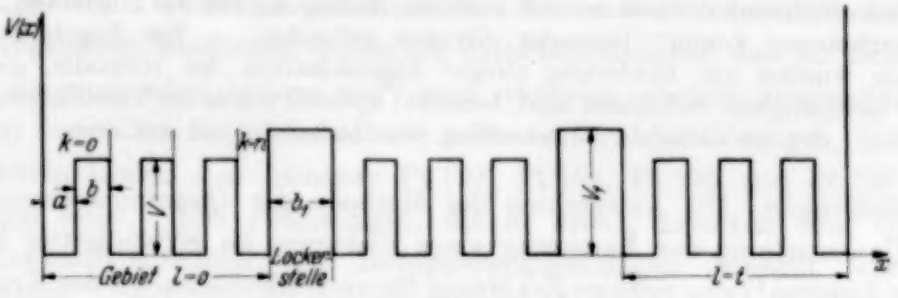


Fig. 1.

Atome des Kristalls von einer Lockerstelle bis zur anderen, die sich in einem einzelnen „Gebiet" vereinigen, bezeichnen wir mit $n+1$ und die Anzahl der „Gebiete" im ganzen Kristall mit $t+1$. Um einen allgemeinen Ausdruck für die Wellenfunktion ψ zu erhalten, wenden wir Differenzengleichungen an, d. h. dieselbe Methode, welche der eine von uns[2]) bei der Untersuchung eines idealen endlichen Gitters und auch eines Gitters mit einer Lockerstelle benutzte.

Bei dem angenommenen Verlaufe der Potentialenergie kann man leicht finden, daß die Ausdrücke der Funktion ψ für die Potentialmulde und Schwelle eines k, l-ten Atoms (der Wert l zeigt, in welchem „Gebiete" das Atom liegt, k ist die Ordnungsnummer des Atoms im „Gebiete") und für die l-te Lockerstelle bzw. folgende sind:

$$\psi_{kl}^{(a)} = A_{kl} \sin \alpha x_{kl} + B_{kl} \sin \alpha (a - x_{kl}), \tag{1}$$

$$\psi_{kl}^{(b)} = A'_{kl} \operatorname{Sin} \beta (x_{kl} - a) + B'_{kl} \operatorname{Sin} \beta (c - x_{kl}), \tag{1'}$$

$$\psi_l = A''_{kl} \operatorname{Sin} \beta_1 (x_{kl} - a) + B''_{kl} \operatorname{Sin} \beta_1 (c_1 - x_{kl}). \tag{1''}$$

[1]) K. de L. Kronig u. W. G. Penney, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 499, 1931. — [2]) A. Sokolow, l. c.

wobei x_{kl} die Größe der Koordinate x vom Anfang des kl-ten Atoms bezeichnet, $c = a + b$; $c_1 = a + b_1$

$$\alpha^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E, \quad \beta^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}(V - E), \quad \beta_1^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}(V_1 - E), \tag{2}$$

A_{kl}, B_{kl}, A'_{kl}, B'_{kl}, A''_{kl} und B''_{kl} willkürliche Konstanten sind.

Die Stetigkeitsbedingung der Funktion ψ und ihrer Ableitung an den Grenzen der Änderung der Potentialenergie und die Elimination der willkürlichen Konstanten A'_{kl}, B'_{kl}, A''_{kl} und B''_{kl} führen zu folgenden Beziehungen zwischen A_{kl} und B_{kl}:

$$B_{k+1,l} = \tau A_{kl} - \sigma B_{kl}; \qquad A_{kl} = \tau B_{k+1,l} - \sigma A_{k+1,l}, \tag{3}$$

$$B_{0,l+1} = \tau_1 A_{nl} - \sigma_1 B_{nl}; \qquad A_{nl} = \tau_1 B_{0,l+1} - \sigma_1 A_{0,l+1}, \tag{3'}$$

$$B_{00} = 0, \qquad A_{nt} = 0, \tag{3''}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} \tau &= \mathfrak{Cof}\, s + \frac{\alpha}{\beta}\operatorname{ctg}\xi\, \mathfrak{Sin}\, s, \quad \tau_1 = \mathfrak{Cof}\, s_1 + \frac{\alpha}{\beta_1}\operatorname{ctg}\xi\, \mathfrak{Sin}\, s_1, \\ \sigma &= \frac{\alpha}{\beta}\cdot\frac{\mathfrak{Sin}\, s}{\sin\xi}; \qquad \sigma_1 = \frac{\alpha}{\beta_1}\,\frac{\mathfrak{Sin}\, s_1}{\sin\xi}. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

$$\xi = \alpha \cdot a, \quad s = \beta b, \quad s_1 = \beta_1 b_1. \tag{4'}$$

Die Gleichungen (3) und (3′) zeigen die Beziehungen zwischen den willkürlichen Konstanten der Funktion ψ zweier Nachbaratome, die entweder in demselben „Gebiete" [Gleichung (3)] oder auf verschiedenen Seiten der Lockerstelle [Gleichung (3′)] liegen, und Gleichung (3″) entspricht der Bedingung, daß die Funktion ψ im Außenraum gleich Null ist.

Mit Hilfe von Differenzengleichungen kann man auf gleiche Weise, wie in der Arbeit des einen von uns[1]), A_{kl} und B_{kl} durch zwei neue willkürliche Konstanten E_l und F_l ausdrücken:

$$\left.\begin{aligned} A_{kl} &= E_l \cos(k\lambda + \lambda') + F_l \sin(k\lambda + \lambda'), \\ B_{kl} &= E_l \cos k\lambda + F_l \sin k\lambda, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

wobei

$$\left.\begin{aligned} \cos\lambda &= \frac{\tau^2 - \sigma^2 - 1}{2\sigma} = \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta}\sin\xi\, \mathfrak{Sin}\, s + \cos\xi\, \mathfrak{Cof}\, s, \\ \cos\lambda' &= \frac{\tau^2 + \sigma^2 - 1}{2\tau\sigma} = \frac{\cos\lambda + \sigma}{\tau}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

---

[1]) A. Sokolow, l. c.

Indem wir in (3′) die Werte von $A_{n\,l}, B_{n\,l}, A_{0,\,l+1}$ und $B_{0,\,l+1}$ aus (5) einsetzen, erhalten wir die Beziehungen zwischen E_l, F_l, E_{l+1} und F_{l+1}:

$$\left.\begin{aligned} &E_{l+1} - E_l\,[\tau_1 \cos(n\,\lambda + \lambda') - \sigma_1 \cos n\,\lambda] \\ &\qquad + F_l\,[\sigma_1 \sin n\,\lambda - \tau_1 \sin(n\,\lambda + \lambda')] = 0, \\ &E_{l+1}\,(\tau_1 - \sigma_1 \cos\lambda') - F_{l+1}\,\sigma_1 \sin\lambda' - F_l \sin(n\,\lambda + \lambda') \\ &\qquad - E_l \cos(n\,\lambda + \lambda') = 0. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Um alle E_l und F_l durch zwei willkürliche Konstanten auszudrücken, müssen wir

$$E_l = c_1\,r^l \quad \text{und} \quad F_2 = c_2\,r^l \tag{8}$$

setzen, und erhalten nach Einführung dieser Werte in (7)

$$\left.\begin{aligned} &C_1\,[r - \tau_1 \cos(n\,\lambda + \lambda') + \sigma_1 \cos n\,\lambda] \\ &\qquad + C_2\,[\sigma_1 \sin n\,\lambda - \tau_1 \sin(n\,\lambda + \lambda')] = 0, \\ &C_1\,[r\,(\tau_1 - \sigma_1 \cos\lambda') - \cos(n\,\lambda + \lambda')] \\ &\qquad - C_2\,[\sigma_1\,r \sin\lambda' + \sin(n\,\lambda + \lambda')] = 0. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Die Lösbarkeitsbedingung von (9) gibt die Gleichung zur Bestimmung von r:

$$r^2 - 2\,r \cos\eta + 1 = 0, \tag{10}$$

wobei

$$\cos\eta = \cos n\,\lambda \cdot \cos\lambda_1 + \frac{\tau_1 \sin n\,\lambda\,(\cos\lambda_1' \cos\lambda' - 1)}{\sin\lambda'}, \tag{11}$$

$$\left.\begin{aligned} \cos\lambda_1 &= \frac{\tau_1^2 - \sigma_1^2 - 1}{2\,\sigma_1} = \frac{\beta_1^2 - \alpha^2}{2\,\alpha\,\beta_1}\,\mathfrak{Sin}\,s_1 \sin\xi + \mathfrak{Cof}\,s_1 \cos\xi, \\ \cos\lambda_1' &= \frac{\tau_1^2 + \sigma_1^2 - 1}{2\,\tau_1\,\sigma_1} = \frac{\cos\lambda_1 + \sigma_1}{\tau_1}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Aus (10) ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} r_1 &= \cos\eta + i \sin\eta = e^{i\eta}, \\ r_2 &= \cos\eta - i \sin\eta = e^{-i\eta} \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

und deshalb ist nach (8):

$$\left.\begin{aligned} E_l &= C_1\,e^{i\eta l} + C_1'\,e^{-i\eta l}, \\ F_l &= C_2\,e^{i\eta l} + C_2'\,e^{-i\eta l}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Aus (9) kann man leicht C_2 durch C_1 und C_2' durch C_1' ausdrücken:

$$C_2 = \frac{r_1 - \delta}{\varepsilon}\,C_1 \quad \text{und} \quad C_2' = \frac{r_2 - \delta}{\varepsilon} \tag{15}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} \delta &= \tau_1 \cos(n\,\lambda + \lambda') - \sigma_1 \cos n\,\lambda, \\ \varepsilon &= \tau_1 \sin(n\,\lambda + \lambda') - \sigma_1 \sin n\,\lambda. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Indem wir in (14) an Stelle von C_2 und C_2' ihre Werte durch C_1 und C_1' substituieren und neue willkürliche Konstanten

$$D = C_1 + C_1'; \quad H = i\,(C_1 - C_1') \tag{17}$$

einführen, erhalten wir schließlich für E_l und F_l:

$$\left.\begin{aligned} E_l &= D\cos l\eta + H\sin l\eta, \\ F_l &= \frac{1}{\varepsilon}\left\{D\left[\cos(l+1)\,\eta - \delta\cos l\eta\right] + H\left[\sin(l+1)\,\eta - \delta\sin l\eta\right]\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Aus (3″) und (18) folgt:

$$D = 0 \quad \text{und} \quad \varepsilon\cos(n\lambda + \lambda')\sin t\eta + \sin(n\lambda + \lambda')\left[\sin(t+1)\,\eta - \delta\sin t\eta\right] = 0 \tag{19}$$

oder

$$\sin(t+1)\,\eta + \frac{\sigma_1\sin\lambda'}{\sin(n\lambda + \lambda')}\sin t\eta = 0. \tag{20}$$

Aus Gleichung (20) müssen wir die Eigenwerte unseres Problems bestimmen. Mit Rücksicht auf die Kompliziertheit der Gleichung (20) wollen wir sie nicht im allgemeinen Fall auflösen, sondern begnügen uns mit folgenden zwei Sonderfällen, die es uns erlauben, sie bedeutend einfacher zu untersuchen.

§ 2. Der Fall eines Grenzüberganges zu unendlich hohen und unendlich engen Zacken. Der Grenzübergang zum Modell von Kronig und Penney wird dadurch charakterisiert, daß die Breite und die Höhe der Potentialschwelle bzw. nach Null und Unendlich streben, die Größe der Schwellenfläche aber unverändert bleibt. Diesen Übergang führen wir mit Potentialschwellen sowohl des Gitters selbst als auch der Lockerstellen aus. Dann wird

$$\left.\begin{aligned} &\lim b = 0; \quad \lim V = \infty; \quad \lim\frac{a\,b\,\beta^2}{2} = P \\ &\text{(für die Potentialschwelle des Atoms),} \\ &\lim b_1 = 0; \quad \lim V_1 = \infty; \quad \lim\frac{a\,b_1\,\beta_1}{2} = P_1 \\ &\text{(für die Lockerstelle).} \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Außerdem folgt aus (4), (6) und (12):

$$\left.\begin{aligned} \sigma = \sigma_1 = 0; \quad \tau = \tau_1 = 1, \\ \cos\lambda = \cos\lambda' = \frac{P}{\xi}\sin\xi + \cos\xi, \\ \cos\lambda_1 = \cos\lambda_1' = \frac{P_1}{\xi}\sin\xi + \cos\xi, \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

und die Gleichungen (11) und (20), aus denen wir die Eigenwerte bestimmen sollen, nehmen dabei eine bedeutend einfachere Form an:

$$\sin(l+1)\,\eta = 0, \tag{23}$$

$$\cos\eta = \cos(n+1)\,\lambda + \frac{(P_1 - P)}{\xi \sin\lambda}\sin(n+1)\,\lambda. \tag{23'}$$

Dann folgt aus (23)

$$\eta = \frac{n_1\,\pi}{l+1}. \tag{24}$$

Dabei nimmt n_1 ganzzahlige Werte von Null bis $l+1$ an. Um ξ zu bestimmen, führen wir (24) in (23) ein:

$$\cos\frac{\pi\,n_1}{l+1} = \cos(n+1)\,\lambda + \frac{(P_1 - P)}{\xi \sin\lambda}\sin(n+1)\,\lambda \tag{25}$$

und lösen die erhaltene Gleichung graphisch mit $P = \frac{3}{2}\pi$ und $P_1 = 0$ auf. Die graphische Lösung der Gleichung (23) ist in der Fig. 2 gezeigt.

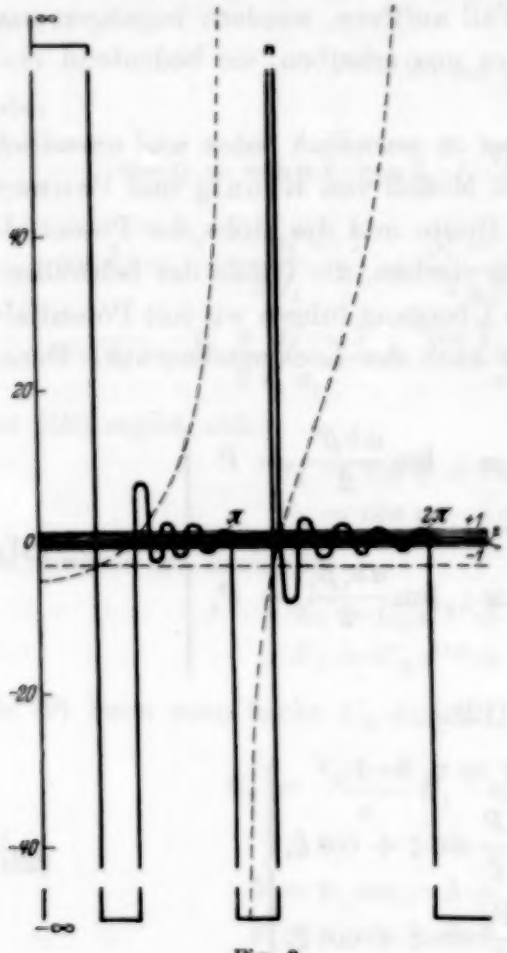


Fig. 2.

Die linke Seite der Gleichung wird durch $l+1$ zur Abszissenachse parallele Gerade dargestellt, die von der Achse nicht weiter als 1 entfernt sind (in der Fig. 2 sind sie dünn eingezeichnet). Der Charakter der Veränderung der Kurve, die der rechten Seite entspricht (die stark gezeichnete Kurve), hängt im wesentlichen vom Werte λ ab. Bei reellen Werten von λ ($\cos\lambda \leqq 1$) muß die Kurve die parallelen Geraden $n+1$-mal schneiden, indem sie zwischen den Kurven

$$-\sqrt{1 + \frac{\sin^2\xi}{\xi^2\sin^2\lambda}(P_1 - P)^2}$$

und

$$+\sqrt{1 + \frac{\sin^2\xi}{\xi^2\sin^2\lambda}(P_1 - P)^2}$$

verläuft.

Die Schnittpunkte der beiden Kurven entsprechen den Niveaus eines idealen Kristalls, welche erlaubte Zonen bilden.

Bei imaginären Größen von λ ($|\cos\lambda| > 1$) nimmt die rechte Seite der Gleichung einen äußerst großen Wert an (Ordnung $\mathfrak{Cof}(n+1)|\lambda|$). Wenn dabei

$$\frac{\xi \sin\lambda}{\sin\xi} = -(P_1 - P)\,i \tag{26}$$

ist (die Quadrate beider Teile dieser Gleichung sind in Fig. 2 mit punktierten Kurven dargestellt), so schneidet die starke Kurve ein Bündel von parallelen Geraden und $t+1$ Niveaus werden in der „verbotenen Zone" liegen.

Es ist nicht schwer zu verstehen, daß die Gleichung (26) nur dann realisiert werden wird, wenn $P > P_1$ ist, im entgegengesetzten Falle aber $\mathfrak{Cof}(n+1)|\lambda|$ und $\frac{\sin\xi}{\xi\,\mathfrak{Sin}\lambda}(P_1 - P)\,\mathfrak{Sin}(n+1)|\lambda|$ bei imaginären Werten von λ ein und dasselbe Vorzeichen haben werden, und es folglich keine dem imaginären λ entsprechenden Niveaus geben wird.

Daraus kann man den folgenden Schluß ziehen: Das Auftreten von Lockerstellen in einem idealen Kristall führt zu einer Spaltung der erlaubten Zonen in einzelne Teilzonen (die Anzahl der Teilzonen muß $n+1$, die Anzahl der Niveaus in jeder Teilzone $t+1$ gleich sein). Die Berechnung von ψ mit Hilfe der Formeln (1), (5) und (18) zeigt, daß diese Funktion denselben Charakter hat, wie die Funktion ψ eines Elektrons, das sich in der erlaubten Zone eines idealen Gitters befindet (d. h. eine periodische Funktion der Koordinate x ist). Außer diesen Niveaus bei $P > P_1$ treten noch $t+1$ Niveaus auf, die in der verbotenen Zone liegen. Indem man nach denselben Formeln den Wert von ψ berechnet, könnte man leicht beweisen, daß in diesem Falle das Elektron mit der Lockerstelle verknüpft sein wird, d. h. daß diese Niveaus den Charakter von Tammschen Oberflächenniveaus haben.

Die Zersplitterung der erlaubten Zonen in Teilzonen, ebenso wie das Auftreten neuer Lockerstellenniveaus, ist selbstverständlich keine spezifische Eigenschaft eines Grenzüberganges. Dasselbe könnte man nur auf kompliziertere Weise auch aus den allgemeinen Gleichungen (11) und (20) finden. Aber als spezifische Eigenschaft dieses Übergangs gilt offenbar die Bedingung des Vorhandenseins von Niveaus in der verbotenen Zone.

Die Vermutung der Zersplitterung von erlaubten Zonen in Teilzonen wurde schon von Tartakowsky[1]) zur Erklärung des Sättigungsstromes

[1]) P. Tartakowsky, Journ. f. exper. u. theoret. Phys. **4**, 216, 1931 (russisch).

geändert, den Kalabuchow[1]) in röntgenisiertem Steinsalz bei Belichtung beobachtete.

Dieser Paragraph gibt die theoretische Begründung für die obengenannte Annahme.

Den Einfluß der Lockerstellenniveaus auf einige physikalische Erscheinungen werden wir am Ende des nächsten Paragraphen, nachdem wir die Bedingung für das Vorhandensein von Lockerstellenniveaus im allgemeinen Falle, d. h. ohne einen Grenzübergang zu machen, erhalten haben werden, erklären. Der Einfachheit halber leiten wir diese Bedingung für den Kristall mit einer einzigen Lockerstelle ab; sie muß aber offenbar ihren Wert auch beim Vorhandensein vieler Lockerstellen behalten, da ja, wie aus (26) zu ersehen ist, die Bedingung für das Vorhandensein von Oberflächenniveaus nicht von den Lockerstellen abhängig ist.

§ 3. Der Fall einer einzigen Lockerstelle. Haben wir nur eine Lockerstelle, so kann man die Gleichung zur Bestimmung der möglichen Energiewerte am einfachsten unmittelbar aus den Gleichungen (3″) und (7) bekommen, die in diesem Falle folgende Beziehungen zwischen den Koeffizienten E_l und F_l ergeben:

$$\left.\begin{aligned} &E_0 = 0;\ E_1 \cos(n\lambda + \lambda') + F_1 \sin(n\lambda + \lambda') = 0,\\ &E_1 + F_0 [\sigma_1 \sin n\lambda - \tau_1 \sin(n\lambda + \lambda')] = 0,\\ &E_1 (\tau_1 - \sigma_1 \cos\lambda') - F_1 \sigma_1 \sin\lambda' - F_0 \sin(n\lambda + \lambda') = 0. \end{aligned}\right\} \quad (27)$$

Indem wir aus (27) die willkürlichen Konstanten E_1, F_1 und F_0 ausschließen und an Stelle von τ_1 und σ_1 ihre Werte aus (4) einsetzen, erhalten wir die Gleichung zur Bestimmung der Energiewerte:

$$\frac{\sqrt{q_1^2 - \xi^2}}{\xi} g \sin\xi + \cos\xi = \frac{\sin n\lambda}{\sin(n\lambda + \lambda')}. \quad (28)$$

Dabei kann g zwei Werte annehmen:

$$g_1 = \operatorname{tg}\frac{s_1}{2}; \quad g_2 = \operatorname{ctg}\frac{s_1}{2} \text{ und } q_1^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} a^2 V_1, \quad (29)$$

und man kann den Wert für λ aus (6) bestimmen.

Die Gleichung (28) werden wir graphisch (Fig. 3a und 3b) mit folgenden Zahlenwerten auflösen:

$$\left.\begin{aligned} &a = b = 3 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}, \quad q = \sqrt{\frac{8\pi^2 m a^2}{h^2} V} = \sqrt{2}\,\pi\ (V = 8{,}3\,\text{e-Volt});\\ &q_1 = \sqrt{\frac{8\pi^2 m a^2}{h^2} V_1} = 2\pi\ (V_1 = 16{,}6\,\text{e-Volt, siehe Fig. 3a) und}\\ &q_1 = \sqrt{0{,}5\,\pi}\ (V_1 = 2{,}1\,\text{e-Volt, siehe Fig. 3b}). \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

[1]) N. Kalabuchow, ZS. f. Phys. **80**, 534, 1933.

Die graphische Darstellung der rechten Seite (dünne Kurven) hängt im wesentlichen davon ab, ob λ eine reelle Größe, d. h. $|\cos\lambda| \leqq 1$ (erlaubte Zone), oder eine imaginäre Größe, d. h. $|\cos\lambda| > 1$ (verbotene Zone)[1]) ist. Im ersten Falle stellt diese graphische Darstellung $n+1$ fast parallele Gerade vor, die die Abszissenachse bei $\sin n\lambda = 0$ schneiden und bei $\sin(n\lambda + \lambda') = 0$ nach $\pm\infty$ gehen.

Im zweiten Falle verwandelt sich der rechte Teil der Gleichung in $e^{-i\lambda'} = e^{-|\lambda'| + l\pi i} = (-1)^l e^{-|\lambda'|} = (-1)^l [\mathfrak{Cof}|\lambda'| - \mathfrak{Sin}|\lambda'|]$[2]) mit den

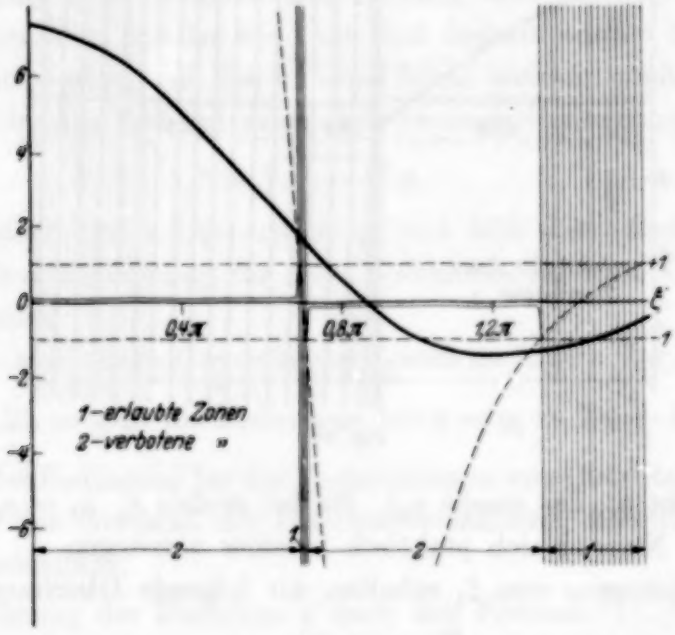


Fig. 3a.

Höchstwerten an den Enden der verbotenen Zone $+1$ (l ist eine gerade Zahl) und -1 (wenn l eine ungerade Zahl ist[2]).

Bei der graphischen Darstellung der linken Seite (der starken Kurve) müssen wir ebenfalls zwei Fälle ins Auge fassen: a) $V_1 > E$ (s_1 ist eine reelle Größe) und b) $V_1 < E$ (s_1 ist eine imaginäre Größe).

Im Falle a) (Fig. 3a) ist $g \simeq 1$ und die graphische Darstellung wird eine verzerrte Kurve von Kronig und Penney für $\cos\lambda$. Diese Kurve schneidet alle $2(n+1)$ dünnen Kurven, welche in der erlaubten Zone liegen (d. h. in der erlaubten Zone werden $2(n+1)$ Niveaus liegen). Um aber ihren Schnitt mit $e^{-|\lambda'|}$ zu finden, bestimmen wir jene Werte $\xi = \xi_1$,

[1]) Zur Bestimmung der Lage der erlaubten und verbotenen Zonen ist in dieser graphischen Darstellung eine punktierte Kurve eingezeichnet, die dem $\cos\lambda$ entspricht. — [2]) Um das Zeichen von $\cos\lambda$ und $\cos\lambda'$ in verbotenen Zonen zu bestimmen, muß man annehmen $i\lambda = |\lambda| + il\pi$ und $i\lambda' = |\lambda' + il\pi$, wo l die Ordnungszahl der verbotenen Zone ist.

bei welchen sich die linke Seite in ± 1 verwandelt. Wie aus der Kurve leicht zu ersehen ist, müssen dann, wenn in diesen Größen $|\cos\lambda| > 1$ ist, in der Nähe dieses Wertes zwei Niveaus in der verbotenen Zone liegen (das

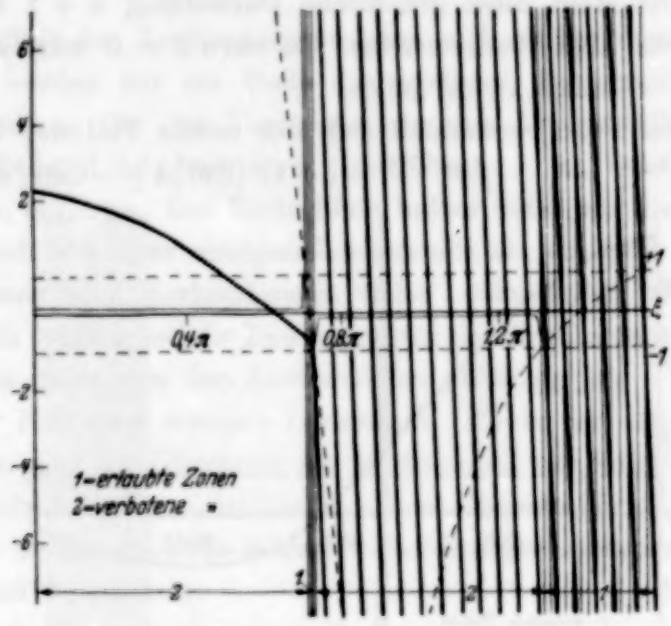


Fig. 3b.

erste entspricht g_1, das zweite g_2). Da bei großen s_1 $g_1 = g_2 \simeq 1$ ist, so müssen diese Niveaus sich praktisch in eines vereinigen.

Zur Bestimmung von ξ_1 erhalten wir folgende Gleichung:

$$\varphi(\xi_1) = \frac{R_1}{\xi_1}\sin\xi_1 + \cos\xi_1 = \pm 1, \tag{31}$$

wobei

$$R_1 = \sqrt{q_1^2 - \xi_1^2}\, g_1$$

mit der Lösung

$$\xi_1 = l\pi \tag{32}$$

($l = 1, 3, 5$ usw. bei $\varphi(\xi) = -1$ und $l = 2, 4, 6$ usw. bei $\varphi(\xi) = 1$ und)

$$\operatorname{tg}\frac{\xi_1}{2} = -\frac{\xi_1}{R_1} \text{ (bei } \varphi(\xi) = -1) \text{ und } \operatorname{tg}\frac{\xi_1}{2} = \frac{R_1}{\xi_1} \text{ (bei } \varphi(\xi) = 1). \tag{33}$$

Bei $\xi_1 = l\pi$, $\cos\lambda = (-1)^l \operatorname{Cof} s$, d. h. $|\cos\lambda| > 1$, müssen deshalb in der Nähe dieses Wertes, wie aus der Zeichnung zu ersehen ist, zwei zusammengeflossene Niveaus liegen. Bei den Werten von ξ_1, welche aus der Gleichung (33) gefunden wurden,

$$\cos\lambda = (-1)^l \operatorname{Cof} s\, \frac{\xi_1^2 - R_1^2 + 2RR_1}{\xi_1^2 + R_1^2} \tag{34}$$

mit

$$R = \frac{q^2 - 2\xi_1^2}{2\sqrt{q^2 - \xi_1^2}} \operatorname{Tg} s,$$

werden zwei zusammengeflossene Niveaus vorhanden sein, wenn

$$\operatorname{Cof} s \cdot \frac{\xi_1^2 - R_1^2 + 2RR_1}{\xi_1^2 + R_1^2} > 1 \tag{35}$$

ist.

Der Übergang zum Grenzfall von Kronig und Penney im Innern des Gitters führt dazu, daß $\operatorname{Cof} s = 1$ ist, und deshalb werden die Niveaus, die $\xi_1 = l\pi$ entsprechen, mit den unteren Zonen zusammenfallen, und die Bedingung (35) für das Vorhandensein einer zweiten Niveaugruppe führt zu:

$$P > \sqrt{q_1^2 - \xi_1^2}\, g_1. \tag{36}$$

Für eine unendlich breite Lockerstelle $g_1 = 1$ fällt diese Bedingung mit der Tammschen Bedingung für das Vorhandensein von Oberflächenniveaus zusammen.

Wenn man aber diesen Grenzübergang auch im Innern der Lockerstelle macht (siehe § 2), so geht die Bedingung bei $g = g_1 = \operatorname{Tg} \frac{s_1}{2}$ in $P > P_1$[1]) über, was mit der Bedingung für das Vorhandensein von Oberflächenniveaus, die aus § 2 für den Grenzfall der Potentialveränderung Kronigs erhalten wurden, zusammenfällt.

Die Berechnung der Funktion ψ nach den Formeln (1), (1′), (1″), (5) und (18) zeigt, daß sie für in der verbotenen Zone liegende Niveaus ihren größten Wert an den Orten der Lockerstellen erreicht und mit der Entfernung von der Lockerstelle exponentiell abnimmt (d. h. das Elektron, welches sich auf diesen Niveaus befindet, muß mit der Lockerstelle verbunden sein).

Im Falle b), wo $V_1 < E$ ist (d. h. die Lockerstelle eine Potentialmulde für das Elektron darstellt), gibt der linke Teil der Gleichung (28):

$$\varphi(\xi) = \frac{\sqrt{\xi^2 - q_1^2}}{\xi} g \sin \xi + \cos \xi \tag{37}$$

mit

$$g = g_1 = \operatorname{tg} \sqrt{\xi^2 - q_1^2}\, \frac{b_1}{a} \quad \text{und} \quad g = g_2 = \operatorname{ctg} \sqrt{\xi^2 - q_1^2}\, \frac{b_1}{a}. \tag{38}$$

---

[1]) Niveaus, die $g = g_2$ entsprechen, werden nicht bestehen, weil für diesen Fall $g_2 = \operatorname{Ctg} \frac{s_1}{2}$ sich in ∞ verwandelt und die Bedingung (35) unausführbar wird.

Die $\varphi(\xi)$ entsprechende Kurve (Fig. 3b) wird jetzt ein verzerrtes Tangensoid darstellen, das bei Veränderung von ξ auf 2π etwa $\frac{b_1}{a} \simeq 1000$ Perioden haben wird. Wie aus Fig. 3b zu sehen ist, ändert sich die Anzahl der Niveaus, die die erlaubte Zone bilden, dabei nicht, dafür aber werden in der verbotenen Zone etwa 4000[1]) Niveaus liegen.

Die Berechnung der Funktion ψ zeigt, daß sie für die letzteren Niveaus im Innern der Lockerstelle einen sinusförmigen Charakter hat, im Innern des Kristalls aber mit der Entfernung von der Lockerstelle exponentiell abnimmt.

Das Schema der energetischen Niveaus, die dem Fall b) entsprechen, ist in Fig. 4 wiedergegeben. Die Zonen bildenden Niveaus haben wir durch

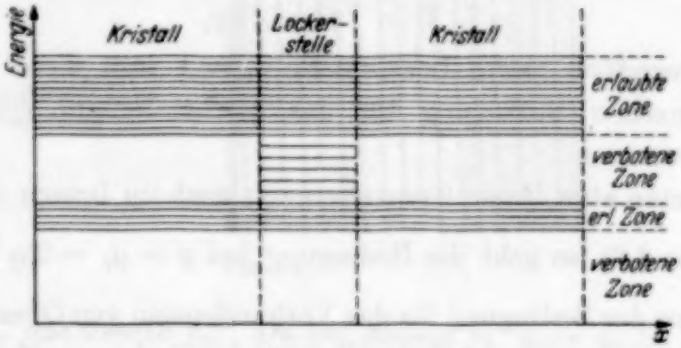


Fig. 4.

den ganzen Kristall geführt (weil ψ am ganzen Kristall periodische Veränderungen haben wird), die Niveaus aber, die in der verbotenen Zone liegen, haben wir an den Orten der Lockerstellen eingezeichnet (da ja nur an den Orten der Lockerstellen ψ einen periodischen Charakter hat, im Innern des Kristalls aber fast gleich Null ist). Aus dem angeführten Schema ersieht man, daß in diesem Falle die Lockerstelle die Rolle einer „Brücke" spielt, auf der die Elektronen aus der unteren Zone in die obere übergehen können.

§ 4. Anwendung der erhaltenen Resultate auf die Erklärung des Durchschlags von Dielektrika. Die Folgerungen, die wir bei der Untersuchung des Falles b) (das Lockerstellenpotential $V_1 < E$) machten, erlauben es uns, den Versuch zu machen, den elektrischen Durchschlag zu erklären. Nach der Theorie Wilsons (l. c.) besteht der Unterschied zwischen Metallen

[1]) Das Auftreten einer solchen Anzahl von Niveaus in der verbotenen Zone kann man damit erklären, daß die Potentialmulden, die der Lockerstelle entsprechen, eigene Niveaus besitzen, die b_1/a-mal näher beieinander liegen müssen als die Niveaus des isolierten Atoms.

und Dielektrika darin, daß im Metall die „erlaubten Zonen" der Energieniveaus einander überdecken und deshalb beim Anlegen eines Feldes an das Metall die Elektronen unter der Einwirkung dieses Feldes auf höhere Niveaus übergehen können und infolgedessen ein elektrischer Strom entsteht. Im Dielektrikum aber erreicht die Entfernung der „erlaubten Zonen" einige Volt. Beim absoluten Nullpunkt füllen die Elektronen die untere Zone vollständig aus, bei höherer Temperatur aber wird dank der Wärmebewegung des Gitters ein sehr kleiner Teil in die höhere Zone hinübergeworfen.

Da beim Anlegen eines Feldes nur die Elektronen der oberen Zone in höhere Niveaus übergehen können (das Feld ist nicht imstande, Elektronen aus der unteren Zone in die obere hinüberzuwerfen), so wird der Elektronenstrom im Dielektrikum durch ihre Bewegung erklärt[1]).

Es kann jetzt mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß das katastrophale Anwachsen des Stromes im Falle des elektrischen Durchschlags durch die Bewegung der Elektronen bedingt wird. Nach der Theorie Wilsons sollen sich diese Elektronen in der oberen Zone bewegen.

Es wird die Frage gestellt, auf welche Weise eine große Anzahl von Elektronen in die obere Zone gelangen kann?

Das kann auf zwei verschiedene Arten erklärt werden: Die Elektronen gelangen in die obere Zone 1. aus der Mantelelektrode oder 2. aus der unteren Zone. Von dem ersten Gesichtspunkte ausgehend, hat Fowler[2]) seine Theorie des elektrischen Durchschlags aufgestellt. Nach seiner Voraussetzung ruft das elektrische Feld eine „Neigung" der erlaubten Zonen im Dielektrikum hervor und infolgedessen entsteht die Wahrscheinlichkeit vom Eintritt der Elektronen aus der Elektrode in die obere Zone. Dieser Theorie kann man aber eine Reihe von Einwürfen entgegenstellen; speziell scheint uns die Annahme der durch die Wirkung des Feldes verzerrten Zonen bestreitbar.

Vertreter des zweiten Gesichtspunktes ist bekanntlich v. Hippel[3]) mit seiner Theorie, die auf der klassischen Vorstellung über das Verhalten der Elektronen in Dielektrika aufgebaut ist. Nach dieser Theorie reißt das Feld die Elektronen aus den Atomen heraus und diese führen durch

---

[1]) Da uns nur die Ordnung des elektrischen Stromes interessiert, so werden wir nicht den Strom, der infolge der Bewegung von „Löchern" in der unteren Zone entsteht, untersuchen. — [2]) R. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 56, 1933. — [3]) A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **67**, 707, 1931; **68**, 309, 1931; **75**, 145, 1932.

ihre Bewegung eine Stoßionisierung aus und bilden damit neue freie Elektronen. Da nach der Wilsonschen Theorie das Herausreißen der Elektronen aus den Atomen dem Übergang der Elektronen aus der unteren Zone in die obere entspricht, das Feld aber diesen Übergang unmittelbar nicht hervorrufen kann, so darf man diesen Mechanismus des Anwachsens des elektrischen Stromes im idealen Dielektrikum nicht mit Hilfe der Wilsonschen Theorie erklären.

Die Folgerungen aus dem vorhergehenden Paragraphen erlauben uns, den Mechanismus des Elektronenüberganges aus der unteren Zone in die obere für Kristalle, die Lockerstellen aufweisen (ein reeller Kristall), aufzustellen. Wenn in einem gewissen Zeitpunkt an den Orten der Lockerstellen keine Anhäufung von positiven Ionen vorhanden sein wird, so muß das Lockerstellenpotential den Wert der Elektronenenergie in der ersten Zone ($V_1 > E$) übersteigen, d. h. wir werden den Fall a) haben (siehe den vorhergehenden Paragraphen). Dabei werden wir in der verbotenen Zone höchstens zwei erlaubte Niveaus haben und selbstverständlich, wie auch im Falle eines idealen Kristalls, werden die Elektronen nicht imstande sein, unter der Einwirkung des Feldes durch diese Zwischenniveaus hindurch in die obere Zone überzugehen. Wenn aber an den Orten der Lockerstellen Anhäufungen von positiven Ionen vor sich gehen, so kann dann das Lockerstellenpotential sich bis zur Grenze der unteren Zone verringern [siehe den Fall b) des vorigen Paragraphen], und in der verbotenen Zone erscheint eine Menge von Niveaus (der Ordnung nach 4000), durch welche die Elektronen unter der Wirkung des Feldes in die obere Zone übergehen können. Die Anhäufung von Ionen an den Orten der Lockerstellen kann man damit erklären, daß in jedem heteropolaren Dielektrikum freie positive Ionen vorhanden sind (z. B. im Gitter NaCl existieren Ionen Na^+), die unter der Wirkung des Feldes sich zu bewegen beginnen und an den Orten von Lockerstellen steckenbleiben können. Außerdem schließt dieser Gesichtspunkt die Möglichkeit eines Elektronenüberganges aus Metallen in die obere Zone nicht aus.

Wenn wir annehmen, daß zwischen Metall und Dielektrikum eine Zwischenschicht existiert (ähnliche Annahmen macht auch Fowler, l. c.), so können die positiven Ionen auch in dieser Zwischenschicht steckenbleiben. Wenn sich aber das Zwischenschichtpotential bis zum Fermi-Niveau verringert, so muß in ihm, wie auch in der Lockerstelle des Dielektrikums, eine Menge von Niveaus entstehen, die das Fermi-Niveau mit der oberen Zone verbinden. Durch diese Niveaus können die Elektronen aus dem Metall in das Dielektrikum übergehen.

Zusammenfassung.

1. Das Auftreten von Lockerstellen in einem idealen Kristall wirkt auf die Niveaus, die in erlaubten Zonen liegen, ein und führt zum Auftreten neuer Niveaus in der verbotenen Zone.

2. Die Niveaus der erlaubten Zonen zerfallen dabei in einzelne Teilzonen.

3. Das Auftreten von Niveaus in der verbotenen Zone hängt wesentlich von der Beziehung zwischen V_1 (der Potentialenergie der Lockerstelle) und E (der Energie des Elektrons) ab.

4. Wenn $V_1 > E$ ist, so bemerkt man in der verbotenen Zone das Auftreten zweier Niveaus, von denen eines den Charakter eines Tammschen Oberflächenniveaus hat.

5. Wenn aber $V_1 < E$ ist, so tritt in der verbotenen Zone eine Menge von Niveaus auf, die die untere Zone mit der oberen verbinden. Diese Schlußfolgerung gestattet es, eine Theorie des elektrischen Durchschlags der Dielektrika vom Wilsonschen Gesichtspunkt aus aufzustellen.

Zum Schluß halten wir es für unsere Pflicht, dem Leiter der theoretischen Abteilung, Herrn Prof. Dr. P. Tartakowsky, für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit und für eine Reihe wertvoller Hinweise herzlich zu danken.

Tomsk, Sibirisches Phys.-Techn. Inst., Theoret. Abteilung, Nov. 1935.

(Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium des Elektrotechnischen Institutes, Technische Hochschule München.)

Über Wachstum und Aufbau elektrolytisch erzeugter Aluminiumoxydschichten.

Von **Theodor Rummel** in München.

Mit 35 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Januar 1936.)

Die Entstehungsbedingungen der verschiedenen Arten der elektrolytisch erzeugbaren Aluminiumoxydschichten über 1 μ Dicke werden mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendbarkeit als elektrische Isolierschicht im trocknen Zustand untersucht. Es werden Verfahren entwickelt, die die anfressungsfreie Erzeugung hochisolierender Schichten ermöglichen. Die dielektrischen Eigenschaften sind in hohem Maße von dem Gehalt der Schichten an gebundenem Wasser (Hydroxyd) abhängig. Die dicken Schichten wachsen am Grunde, wo die stärkste Energieentwicklung auftritt. Spezielle Versuche über die Glimmerscheinungen und die Sperrwirkung ermöglichen den Aufbau eines Schichtmodells, an dem die Sperrwirkung experimentell nachgeahmt wird.

Einleitung. Buff teilt in Liebigs Annalen[1]) bereits 1857 mit, daß sich eine *Anode* aus Aluminium durch den an ihr *elektrolytisch* entwickelten Sauerstoff oberflächlich in Aluminiumoxyd verwandelt. Von späteren Arbeiten seien hier erwähnt: die von Güntherschulze und Betz[2]), Setoh und Miyata[3]) sowie Schmidt und Wöhr[4]). Güntherschulze und Betz befassen sich hauptsächlich mit den dünnen unter 1 μ starken, für elektrische Ventile und Kondensatoren verwendbaren Schichten, während Setoh und Miyata die dickeren, über 1 μ starken, für allgemeine Isolierzwecke wichtigen Schichten behandeln. Die übrigen zugänglich gewesenen Arbeiten werden im Laufe dieser Untersuchung erwähnt.

Wo nicht besonders angegeben, wurde in vorliegender Untersuchung von den „Vereinigten Aluminiumwerken" (V. A. W.) geliefertes Aluminiumblech von 2 mm Stärke und 99,5% Reinheitsgrad verwendet, aus dem Platten von 80×80 mm² Größe herausgesägt wurden. Um Kratzer auf der Oberfläche, die für die später von Franckenstein[5]), Zauscher[6]) und

---

[1]) Buff, Liebigs Ann. **269**, 102, 1857. — [2]) A. Güntherschulze u. H. Betz, Ann. d. Phys. **22**, 543, 1907; **28**, 789, 1909; **41**, 593, 1913; **44**, 1106, 1914; ZS. f. Elektrochem. **20**, 592, 1914; ZS. f. Metallkde. **16**, 177, 1917; Chem. Ztg. **7**, 31, 1924. — [3]) S. Setoh u. A. Miyata, Paper 189—236 und 237—292 der Scientific Papers of the Institute of Physikal and Chemikal Research, Komagome, Hongo, Tokyo. — [4]) H. Schmidt u. F. Wöhr, Hauszeitschr. Aluminium **4**, 79 und 94, 1932. — [5]) G. Franckenstein, Dissertation, München 1935, erscheint demnächst. — [6]) H. Zauscher, Ann. d. Phys. **23** 597, 1935.

Baumann[1]) durchgeführten elektrischen Messungen an den getrockneten Schichten unerwünscht waren, zu vermeiden, wurde beim Sägen Papier untergelegt. Hierauf mit Benzin gereinigt, wurden die Platten elektrolytisch oxydiert. Wo es auf Genauigkeit der Versuchsbedingungen ankam, wurde die Eintauchtiefe ins Bad durch Lackieren der als Stromzuführung dienenden angenieteten Aluminiumdrähte konstant gehalten.

Die Messung der Schichtdicke erfolgte mittels einer von Franckenstein[2]) beschriebenen Schliffmethode.

1. Kapitel.

Die verschiedenen Arten der elektrolytisch erzeugten Aluminiumoxydschichten und ihre Entstehungsbedingungen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Anwendbarkeit als Isolierschicht im trockenen Zustand.

Einteilung der Schichten. Die elektrolytisch erzeugten Aluminiumschichten lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

In *dicke* Schichten, über 1 μ stark, die ich nur dann erhalten konnte, wenn Elektrolyte verwendet wurden, die die bereits gebildete Schicht wieder auflösen konnten.

In *dünne* Schichten, unter 1 μ stark, die nach Güntherschulze[3]) nur mit nichtangreifenden Elektrolyten erhalten werden können.

Eine Erklärung für diese Abhängigkeit des Oxyds vom Elektrolyten wird im 2. Kapitel gegeben werden; dort wird auch gezeigt, daß sich dicke und dünne Schichten in ihrer Entstehungsweise und Aufbau unterscheiden.

A. Dicke Schichten (über 1 μ) mit Gleichstrom formiert.

1. Formierung.

a) Elektrolyt. Der Elektrolyt muß lösen und an der Anode Sauerstoff abscheiden können. Als geeignet waren bekannt: Oxalsäure, Chromsäure, Schwefelsäure. Ich fand als günstig: Oxalsäure-Bernsteinsäure-Mischung.

Die Reinheit des Elektrolyten spielt keine wesentliche Rolle. Die Menge des Elektrolyten kann bei genügendem Umlauf und intensiver Kühlung beliebig klein gehalten werden.

b) Versuchsanordnung. Die gesamte Versuchsanordnung besteht aus dem Gefäß, der Kühlapparatur mit Rührwerk und dem Elektrolyten. Wo nicht besonders angegeben, wurde die in Fig. 1 gezeigte Anordnung verwendet.

---

[1]) W. Baumann, Diplomarbeit, Techn. Hochschule München (erscheint demnächst). — [2]) Siehe Fußnote 5, S. 518 — [3]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys. **91**, 70, 1935.

c) Formierungskurve. Die Formierungskurve Fig. 2 zeigt den Zusammenhang zwischen aufgewendeter Strommenge und damit erzielter Schichtdicke. Aus Fig. 2 ergibt sich durch Umrechnung ein Aufwand von 0,000646 Amp./Std. für $1\,\mu \cdot 1\,cm^2$. Theoretisch ergäbe sich unter Zugrundelegung eines spez. Gew. $= 4$ für Al_2O_3 ein Aufwand von

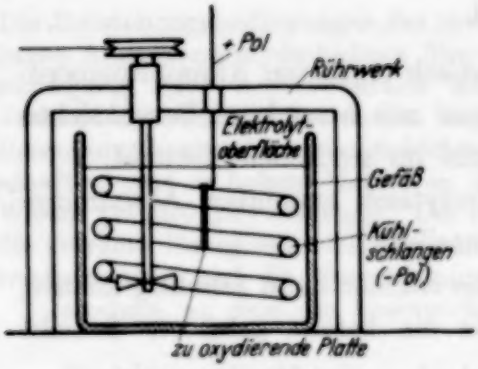


Fig. 1. M.: 1:16.

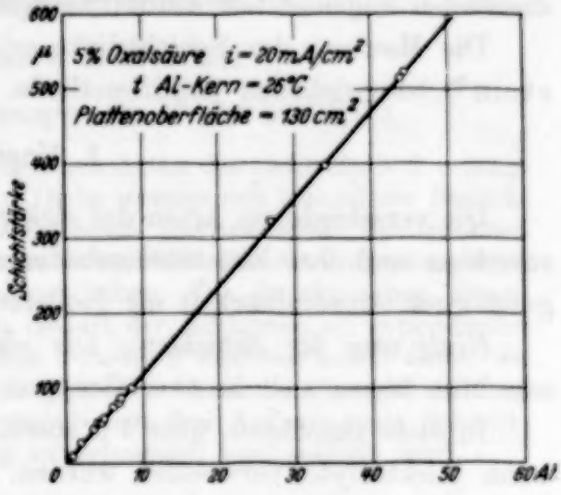


Fig. 2.

0,00063 Amp./Std. Der Stromwirkungsgrad ist 97%. Zauscher[1]) gibt keine Gerade, sondern eine (ab 55 μ schlechtere Ausbeute ergebende) Formierungskurve an. Dies kommt jedoch daher, daß dort Anfressungen der Schichten nicht vermieden wurden. Da eine angefressene Schicht wohl noch Strom aufnimmt, das Wachstum jedoch stark gehemmt wird, ist dies erklärlich. (Näheres unter „Anfressungen".)

Die Formierungsgerade ist stromdichteunabhängig.

d) Spannungsverteilung. Die Oxydierungsstromstärke ist cet. par. vom Elektrodenabstand unabhängig. Daraus folgt, daß die Spannung hauptsächlich an der wachsenden Schicht liegt.

e) Spannungsverlauf während der Oxydation. Der Spannungsverlauf, abhängig von der Schichtdicke, wurde bei der für die Oxydierung am günstigsten gefundenen Stromdichte von 20 mA/cm² ermittelt. Wird die Temperatur und was mit der Temperatur der Oxydschicht zusammenhängt, die Stromdichte während der Oxydation konstant gehalten, so ergeben sich reproduzierbare Werte. Fig. 3 zeigt, daß mit wachsender Schichtdicke die Spannung steigt und mit steigender Temperatur sinkt. Zauscher[1]) gibt an, daß die Spannungssteigerung während der Oxydation

[1]) H. Zauscher, Ann. d. Phys. **23**, 597, 1935.

in keinerlei Zusammenhang mit der Schichtdicke gebracht werden könne. Dieser Schluß dürfte daher rühren, daß Zauschers Proben bei schwankender Temperatur und Stromdichte hergestellt wurden.

Fig. 3 zeigt, daß sich die an der Schicht liegende Spannung aus zwei Komponenten zusammensetzen läßt: 1. aus einem für alle Dicken konstanten Spannungsanteil von etwa 60 Volt, der bei geringer werdender

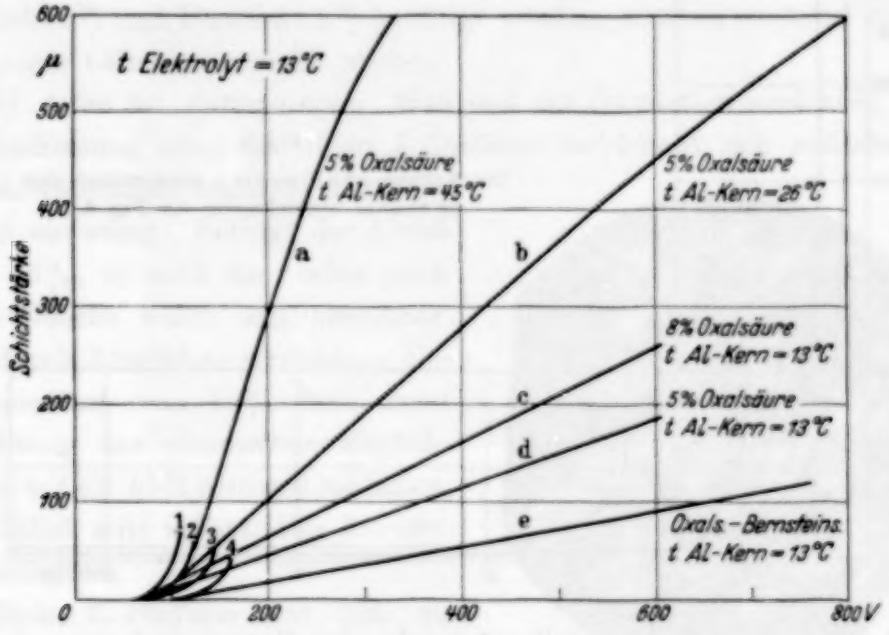


Fig. 3.
1: 8% Oxalsäure, keine Kernkühlung. 2: 5% Oxalsäure, keine Kernkühlung.
3: 2% Oxalsäure, keine Kernkühlung. 4: Oxalsäure-Bernsteinsäure, keine Kernkühlung.

Lösungskraft des Elektrolyten ansteigt und 2. aus einem proportional der Schichtdicke wachsenden nahezu Ohmschen Spannungsverlust. Dieser nahezu Ohmsche Spannungsverlust ist nur bei konstanter Schichtzusammensetzung proportional der Schichtdicke. Wird keine Kernkühlung angewendet (s. „Anfressungen"), so wird infolge der steigenden Temperatur die Schicht verändert und besser leitend. Wie später gezeigt wird, ist dies auf Hydroxydbildung zurückführbar. Aus Fig. 3 ist also zu entnehmen, daß sich die dicken Schichten aus 1. einer äußerst dünnen, etwa 60 Volt Spannung verbrauchenden Schicht und 2. aus einer hauptsächlich Ohmschen Widerstand bietenden dicken Schicht zusammensetzen. Der spez. Widerstand dieser dicken Schicht beträgt in Ohm · cm bei den in Fig. 3 durch die Kurven *a, b, c, d, e* charakterisierten Schichten in dieser Reihenfolge: $3{,}1 \cdot 10^6$, $6{,}2 \cdot 10^6$, $10{,}4 \cdot 10^6$, $14{,}5 \cdot 10^6$, $31{,}3 \cdot 10^6$.

Fig. 4 zeigt die Feldstärke abhängig von der Schichtdicke. Man sieht, daß sich die Schichten um so mehr wie Ohmsche Widerstände verhalten, je dicker sie sind. Je dünner die Schichten sind, um so mehr macht sich der „Anodenfall" von etwa 60 Volt des Formierungsprozesses bemerkbar. Die dem „Anodenfall" entsprechende Schichtdicke kann ungefähr geschätzt werden, indem man die Strommenge vom Beginn einer Oxydation bis zur

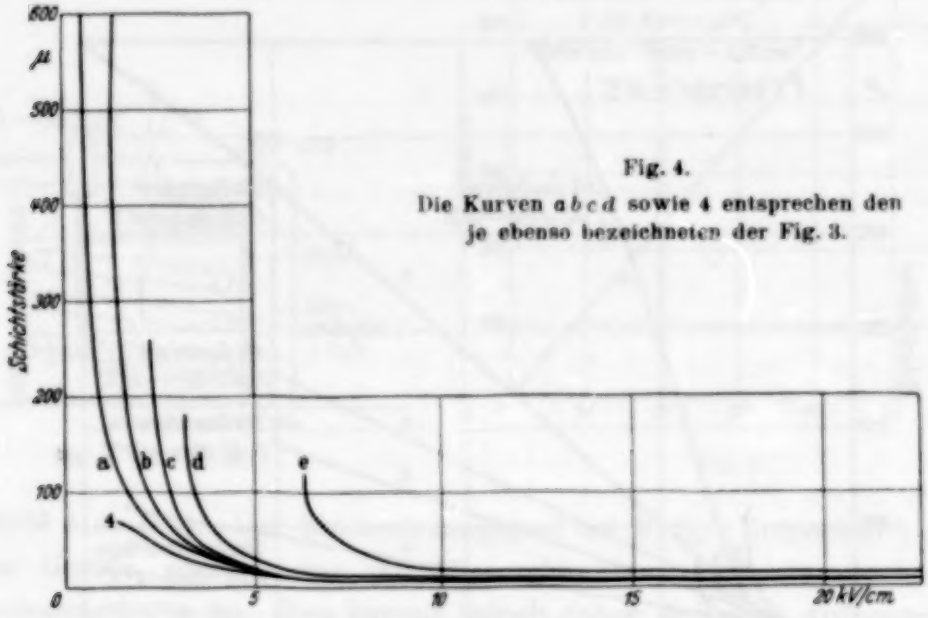


Fig. 4.
Die Kurven *a b c d* sowie 4 entsprechen den je ebenso bezeichneten der Fig. 3.

Erreichung der dem Anodenfall entsprechenden Spannung bestimmt. Bei einem Versuch wurde die Stromdichte auf etwa 20 mA/cm² dadurch gehalten, daß etwa 800 Volt in einem Vorwiderstand vernichtet wurden. Der Elektrolyt war Oxalsäure 5% und $t = 13^0$ C; nach 23 sec waren 70 Volt erreicht. Daraus errechnet sich eine Stärke von etwa $^1/_5$ μ. Die Feldstärke ist dann etwa $3{,}5 \cdot 10^6$ Volt/cm. Aus Fig. 4 ist zu entnehmen, daß sich direkt über dem Aluminium ein Prozeß abspielt, der analog dem Ionen und Elektronen erzeugenden Prozeß einer Gasentladung zu denken ist; darüber befindet sich die nur mehr Ohmschen Widerstand bietende Schicht. Da Energie = Feldstärke · Stromdichte ist, sind die Kurven der Fig. 4 zugleich eine Abbildung der entwickelten Wärmemenge als Funktion der Schichtdicke, wenn man die kVolt/cm-Werte mit 20 mA/cm multipliziert. Man sieht, daß die Wärmeentwicklung unmittelbar über dem Aluminium am größten ist. Soll das Oxyd während der Oxydation gekühlt werden, so ist die Wärme möglichst nahe ihrer Entstehung, also durch Kühlung des Aluminiumkernes abzuführen. Mit der Kernkühlung wurde dies verwirklicht (siehe „Anfressungen" und „Sehr dicke Schichten").

2. *Anfressungen.*

a) Notwendigkeit der Untersuchung der Anfressungen. Bis zu einer Dicke von etwa 60 μ treten keine Oxydationsschwierigkeiten durch Anfressungen auf. Über 60 μ müssen die Anfressungen durch besondere Maßnahmen vermieden werden, da sonst das Wachstum aufhört. Da die Gleichstromschichten über 60 μ technisch interessieren und insbesondere zu weiteren wissenschaftlichen Untersuchungen von Franckenstein[1]), Zauscher[2]) und Baumann[3]) benötigt wurden, mußten zunächst die Anfressungen näher untersucht werden.

b) Arten der Anfressungen. Während der Oxydation sind zwei Arten der Anfressung möglich. Beim *1. Stadium* verkleinert sich zunächst der Schichtwiderstand während der Oxydation ein wenig. Beträgt der Abfall etwa 25%, so wird die vorher noch harte Schicht weich und abreibbar. Der durch Ausglühen erreichbare Gewichtsverlust von 78% läßt unter Beachtung der chemischen Möglichkeiten auf ein Al-Hydroxyd schließen. Allmählich tritt vollständige Schichtauflösung ein.

Fig. 5 Vergr.: 78fach linear.

Beim *2. Stadium* löst sich die Schicht ab. Der Widerstandsabfall der angefressenen Platte beträgt 80% und mehr. An den von der Schicht entblößten Al-Stellen treten kraterartige tiefgehende Zerstörungen neben Stellen vergänglichen Ansatzes neuen Wachstums auf.

Fig. 5 zeigt das 2. Stadium.

c) Auffallende Merkmale der Anfressungen. Das 1. wie das 2. Stadium treten auf *beiden* Plattenseiten *spiegelbildlich* begrenzt auf (Fig. 6 und 7).

Das 1. Stadium führt ohne sofortige Strombegrenzung zum 2. Stadium. An den angefressenen Stellen konzentriert sich der Strom, wie folgendes zeigt: 1. Thermoelemente, die in parallel zur Walzfläche der zu oxydierenden Platten angebrachte Bohrungen gesteckt werden, zeigen die Temperatur an der betreffenden Stelle. Im Augenblick der Anfressung, kenntlich am Stromanstieg, sank die allgemeine Plattentemperatur von 26° C auf die

[1]) G. Franckenstein, Dissertation, München 1935, erscheint demnächst. — [2]) H. Zauscher, Ann. d. Phys. **23**, 597, 1935. — [3]) W. Baumann, Diplomarbeit, Techn. Hochschule München (erscheint demnächst).

Elektrolyttemperatur von 13° C, während die angefressene Stelle beim 1. Stadium 35° C und beim 2. Stadium 120° C erreichte. 2. Sind angefressene Stellen vorhanden, so wird die noch gesunde Schicht nicht mehr dicker.

Fig. 6. M.: 1:0,75. Rechte Seite.

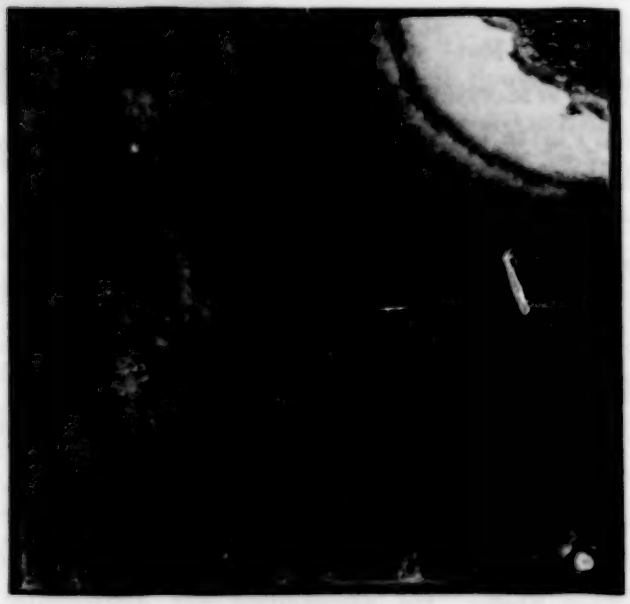


Fig. 7. M.: 1:0,75. Linke Seite.

Die angefressenen Platten haben eine fallende Stromspannungscharakteristik (Fig. 8).

d) Mutmaßliche Ursache der Anfressungen. Die unter *c)* aufgeführten Tatsachen ließen mich Wärmeentwicklung als Ursache der Anfressungen vermuten; und zwar für das 1. Stadium: 1. Erwärmung durch Ohmsche Verluste + Oxydationswärme; und als zweite Ursache: 2. Erwärmung durch zu heißen Elektrolyten; für das 2. Stadium: 3. Erwärmung durch Ohmsche Verluste + Oxydationswärme.

e) Beweise für die Richtigkeit obiger Annahmen. Beweis für „1. Stadium 1". Es wurde die durch Fig. 9 näher erklärte Anordnung entworfen und gebaut. Durch den Lötkolben wurde der Schicht, dem vermuteten Wärmesignal ähnlich, Wärme durch den Metallkern hindurch regelbar zugeführt. Dabei wurde die Plattentemperatur durch Thermoelemente kontrolliert. Betrug die Temperatur wie beim „natürlichen" Vorgang 35° C, so zeigte sich an der erwärmten Stelle nach $^1/_2$ min das 1. Anfressungsstadium; dabei war eine Stromzufuhr nicht notwendig.

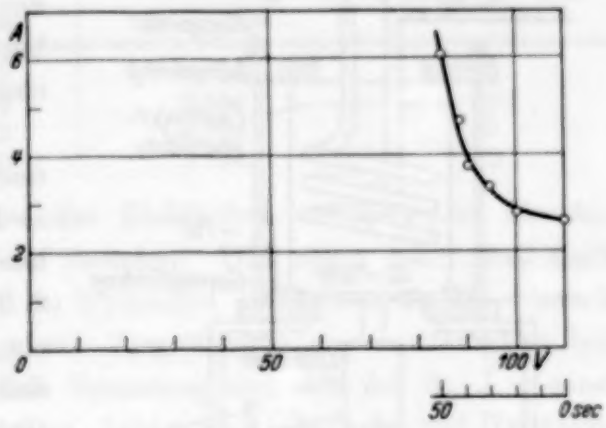


Fig. 8.

Ein weiterer Beweis ist die fallende Stromspannungscharakteristik (Fig. 8).

Das Nachbargebiet, der durch die Stromkonzentration stark erwärmten Anfressungsstelle wird durch Wärmeleitung ebenfalls erwärmt. Daher kommt die stetige Vergrößerung der Anfressungsstelle mit ihrer Umwandlung des gut isolierenden Oxyds in das wässerige gut leitende Hydroxyd. Man kann nun die Spannung herabsetzen und trotzdem steigt der Strom weiter an.

Beweis für „1. Stadium 2". Elektrolyte über 35° C ergeben auch bei guter Kühlung des Aluminiumkerns mittels des unter „sehr dicke Schichten" beschriebenen und in Fig. 10 gezeichneten Apparates weißliche, abreibbare Schichten. Die Umwandlung geht dabei sehr schnell vor sich, gleichgültig, ob die Platte weiteroxydiert wird oder der Strom ausgeschaltet ist. Durch höhere Elektrolytkonzentrationen, die schneller angreifen, wird hierbei die Umwandlungsgeschwindigkeit noch erhöht.

Beweise für „2. Stadium 3". Es wurde auch hier mittels des in Fig. 9 näher erläuterten Apparates mit Erfolg versucht, das 2. Stadium zu erzeugen. Das gelingt jedoch nur, wenn Strom durch die Schicht geschickt

wird. Wenn das 2. Stadium erreicht ist, steigt die Aluminiumkerntemperatur über den Siedepunkt des Elektrolyten hinaus.

Die Anfressungen beginnen während der normalen Oxydation bei schneller Stromsteigerung an den Ecken, weil die Wärme nicht Zeit findet, sich auszugleichen. Erhöht man den Strom dagegen langsam, so beginnt die Anfressung an irgendeiner Stelle.

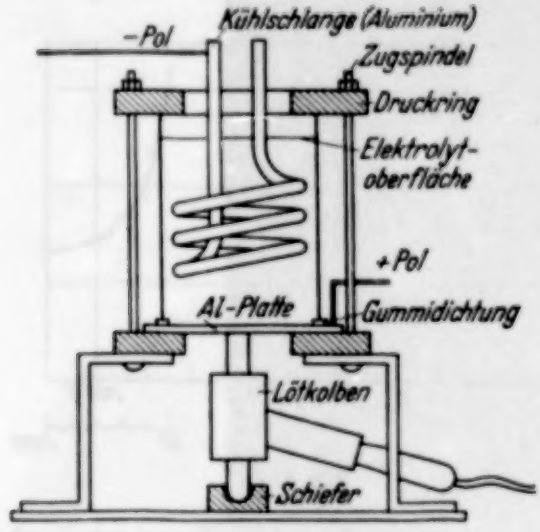


Fig. 9. M.: 1:8,4.

Selbst bei sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten des auf — 1,5° C abgekühlten Elektrolyten blieben die Anfressungen des 2. Stadiums nicht aus. Dies ist ein ganz besonderer Beweis dafür, daß die Wärmeentwicklung vom Grunde aus erfolgt. Im 2. Kapitel wird gezeigt, daß sich *am Grunde* die Zone des größten elektrischen Widerstandes befindet.

Der Reinheitsgrad des Elektrolyten ist auf die Anfressungen ohne Einfluß. Es wurde in mit Leicht- und Schwermetallen verunreinigten wässerigen Elektrolyten oxydiert und keinerlei Schädigung der Platten festgestellt. Auch eine gründliche Reinigung der Platten vor der Oxydation mit Benzin, Äther und Benzol ergab keine Veränderung der Anfressungen gegenüber solchen, die nur oberflächlich gereinigt wurden.

Die geometrische Anordnung der Elektroden ist ohne Einfluß.

f) Zahlenmäßiges Ergebnis der „künstlichen" Anfressungsversuche und Anfressungsbeginn bei den verschiedenen Schichtsorten. Die zur Einleitung der Anfressung an einer bestimmten Stelle notwendige Temperaturerhöhung ergab sich zu:

$$\Delta t = 35^0\,\mathrm{C} - \text{Al-Kerntemperatur}.$$

Daher wird eine Übertemperatur an einer Stelle mit folgender Anfressung um so leichter eintreten, je höher die Al-Kerntemperatur ist. Da die Wärmeentwicklung am Grunde der Schichten erfolgt (siehe Erläuterung zu Fig. 4 unter „Formierung", Spannungsverlauf während der Oxydation) wirkt die zunehmende Schichtdicke als Wärmeisolator. Zu dieser am Schichtgrund entstehenden Wärme kommt noch die Joulesche Wärme der Schicht dazu. Ihre Summe („Anodenfall"-Wärme + Joulesche Wärme) $= U \cdot J$

ist integriert über 1 sec und auf eine Schichtoberfläche von 1 cm^2 bezogen in Tabelle 1 in g · cal angegeben. Die Verbrennungswärme des Al ist vernachlässigbar klein. Sie beträgt bei 20 mA/cm^2 etwa $8 \cdot 10^{-4}$ gcal/sec.

Tabelle 1. $J = 20\,mA/cm^2$; *keine* Kernkühlung; t Elektrolyt = 13° C.

Elektrolyt	U Volt	$U \cdot J \cdot$ sec in gcal/sec	Anfressungsbeginn bei der Dicke s
Oxalsäure, 8%	110	0,526	70
„ 5%	124	0,596	60
„ 2%	145	0,694	53
Bernsteinsäure-Oxalsäure	160	0,766	42

Bei Verwendung stark lösender Elektrolyte erfolgen also die Anfressungen später als bei schwach lösenden. Dies rührt daher, daß stark lösende Elektrolyte mehr Oxyd in Hydroxyd überführen als die schwach lösenden. Das Hydroxyd trägt zur Vergrößerung der Leitfähigkeit bei. Dadurch wird die aufzuwendende Spannung und mit ihr, da J = const wird, die Wärmeentwicklung kleiner. Leider sind jedoch die viel Hydroxyd enthaltenden Schichten minderwertig.

g) Regeln für die Vermeidung der Anfressungen. Stromkonzentrationen und Übertemperaturen schaukeln sich gegenseitig zu immer höher werdenden Werten auf. Durch Begrenzung eines der beiden Faktoren kann bereits die zur Vermeidung der Anfressungen nötige Stabilität erreicht werden. Auf Grund dessen fand ich folgende sich bewährende Regeln zur Anfressungsvermeidung.

a) Stabilisierung durch Begrenzung der Stromkonzentrationen. Bei mehreren zu oxydierenden Teilen ist ein kleiner Vorwiderstand durch viele den einzelnen Gegenständen vorgeschaltete größere Widerstände zu ersetzen.

Die in den Vorwiderständen verbrauchte Spannung soll möglichst hoch sein. Es ist eingeprägter Strom anzustreben.

b) Stabilisierung durch Begrenzung der Übertemperaturen.

1. durch Verminderung der Wärmentwicklung.

α) Verwendung hochkonzentrierter Elektrolyte. Dadurch vermindert sich U (siehe Tabelle 1). Leider werden dadurch die Schichten schlecht. β) Anwendung kleiner Stromdichte.

2. Durch Regulierung der Al-*Kerntemperatur* (über 200 μ notwendig).

3. Sehr dicke Schichten (über die 60 μ-Grenze).

a) Erzeugungsbedingungen. Es wurden die im vorigen Abschnitt entwickelten Regeln befolgt. Um auch über 200 μ zu kommen, wurde der

in Fig. 10 näherer läuterte Apparat entworfen und gebaut. Diese Anordnung ermöglicht, die Temperatur des Elektrolyten und des Al-Kernes auf gewünschter Höhe einzustellen. Der in Fig. 10 sichtbare Propeller dient zur kräftigen Wasserwirbelung. Durch diese gleichmäßige Kühlung der blank bleibenden Aluminiumseite wird jede Übertemperatur des Al-Kernes vermieden.

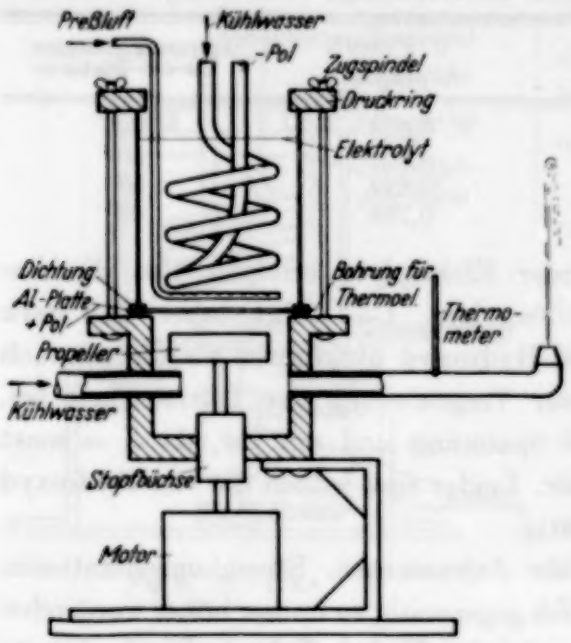


Fig. 10. M.: 1:7,9.

b) Erreichte Schichtdicke. Die bis jetzt erreichte Schichtdicke in einwandfreier Qualität beträgt 600 μ.

c) Betriebserfahrung und Schwierigkeit. Bei guter Kernkühlung und guter Elektrolytkühlung entsteht eine sehr kompakte Schicht. Wie Fig. 3 zeigt, steigt jedoch bei 600 μ die Formierungsspannung auf über 800 Volt. Durch die bei dieser Spannung einsetzenden Durchschläge während der Oxydation ist eine weitere Erhöhung der Schichtstärke vorläufig unmöglich. Die Spannung kann zwar durch Erhöhung der Kerntemperatur herabgedrückt werden (siehe Fig. 3), jedoch wird dann die Schicht durch stärkere Hydroxydbildung schlechter.

4. Aussehen und Eigenschaften der Gleichstromschichten.

1. Oxalsäure-Schichten.

a) Farbe und Schichtstärke (siehe auch Abschnitt E: Farbe der Schichten)

Farbe	weiß	gelb	goldgelb	braungelb	dunkelgrau
Stärke	5 μ	15 μ	50 μ	100 μ	600 μ

b) Elektrische Eigenschaften. Durchschlagsfestigkeit streut. Näheres Franckenstein[1]) und Zauscher[2]).

c) Hygroskopizität. Die Schichten sind stark hygroskopisch. Näheres Zauscher[2]).

---

[1]) G. Franckenstein, Dissertation, München 1935, erscheint demnächst. — [2]) H. Zauscher, Ann. d. Phys. **23**, 597, 1935.

2. Bernsteinsäure-Oxalsäure-Schichten.

a) Farbe und Schichtstärke.

Farbe	rosa	rostbraun	grau	dunkelgrau	grünschwarz
Stärke	5 μ	15 μ	50 μ	100 μ	600 μ

b) Elektrische Eigenschaften.

α) Durchschlagsfestigkeit. Franckenstein[1]) stellte gegenüber den Oxalsäureschichten eine wesentliche Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit fest. Die Erhöhung beträgt zwischen 10 und 50 μ Dicke etwa 100%; über 50 μ nimmt sie allmählich ab und beträgt z. B. bei 80 μ noch etwa 50%.

β) Leitfähigkeit. Franckensteins Messungen zeigen eine wesentlich größere Unabhängigkeit der Leitfähigkeit der trockenen Schichten von der angelegten Spannung. Tabelle 2 zeigt dies.

Tabelle 2.

Schichtart und Herkunft	Angelegte Spannung	Leitfähigkeit Siemens/cm
Wechselstromschicht: Oxalsäure, fremder Herkunft	0 bis 200 Volt	$2 \cdot 10^{-12}$ bis 10^{-10}
Gleichstromschicht: Oxalsäure, fremder Herkunft	0 „ 200 „	$2 \cdot 10^{-12}$ „ $2 \cdot 10^{-11}$
Gleichstromschicht: Oxalsäure von E. Ossanna	0 „ 400 „	$8 \cdot 10^{-13}$ „ $3 \cdot 10^{-10}$
Gleichstromschicht: Oxalsäure von Th. Rummel	0 „ 800 „	$1{,}5 \cdot 10^{-12}$ „ $8 \cdot 10^{-12}$
Gleichstromschicht: Bernsteinsäure-Oxalsäure von Th. Rummel	0 „ 800 „	$1{,}0 \cdot 10^{-12}$ „ $2 \cdot 10^{-12}$

γ) Nach Messungen Baumanns[2]) ist die Dielektrizitätskonstante um 20% höher und der Verlustwinkel um die Hälfte kleiner als bei den Oxalsäureschichten.

Franckenstein[1]) stellt fest, daß Bernsteinsäure-Oxalsäureschichten erst über 100° C Temperaturrisse erhalten. Bei Oxalsäureschichten treten diese schon bei etwa 60° C auf.

5. Elektrische Messungen an den trockenen Schichten und Oxydierung.

a) Durchschlagsfestigkeit. Sowohl Franckenstein[1]) als auch Zauscher[3]) bemerken bei den Oxalsäureschichten bei etwa 60 μ Dicke eine plötzliche Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit. Während der Oxydierung

[1]) Siehe Fußnote 1, S. 528. — [2]) W. Baumann, Diplomarbeit, Techn. Hochschule München (erscheint demnächst). — [3]) Siehe Fußnote 2, S. 528.

treten bei derselben Dicke die Anfressungsschwierigkeiten auf. Bei Bernsteinsäure-Oxalsäureschichten ist diese kritische Dicke 40 μ. Man kann diese Erscheinungen durch Porenverkleinerung infolge Hydroxydbildung deuten. Kleine Poren erschweren während der Oxydierung die Wärmekonvektion des Elektrolyten; im trockenen Zustand erschweren sie die Ionisierung der Luft. Ist die Hydroxydbildung sehr weitgehend, so können sehr große Dicken anfressungsfrei erzielt werden, weil dann auch die Wärmeentwicklung sehr gering wird (kleines U). Die Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit beginnt dann *nicht* bei der starken Dicke, sondern wieder bei etwa 60 μ. Die Durchschlagsfestigkeit wird eben dann erhöht, wenn die Hydroxydbildung ein gewisses Maß erreicht hat. Bei Bernsteinsäure-Oxalsäureschichten tritt die Hydroxydbildung infolge der höheren Formierungsspannung schneller ein (mehr Wärme). Daß trotzdem die Bernsteinsäure-Oxalsäureschichten geringere Verluste haben, kann damit erklärt werden, daß sie von vornherein dünnere Poren besitzen, wie Oxalsäureschichten.

b) Leitfähigkeit. Franckenstein[1]) stellt zwischen 45 und 55 μ eine plötzliche Vergrößerung der Leitfähigkeit fest. Die betreffenden Schichten wurden ohne Kernkühlung hergestellt. Schichten von 45 und 55 μ, die *mit* Kernkühlung hergestellt wurden, also geringe Hydroxydbildung hatten, zeigten *keine* Leitfähigkeitserhöhung mit wachsender Dicke.

c) Dielektrizitätskonstante und Verlustwinkel. Zauscher[2]) stellt mit wachsender Dicke steigendes ε und δ fest. Dies führe ich auf stärkere Hydroxydbildung in den dickeren Schichten zurück. Die dickeren Schichten wurden längere Zeit oxydiert. Ich ließ Schichten ohne Strom im Bad liegen. Dabei wuchsen ε und δ. Messung Baumann[3]).

B. Dicke Wechselstromschichten (50 Per.).

1. Formierung.

Eine Stromdichte von 20 mA/cm² ergab fleckige ungleichmäßige Schicht. Bei 100 mA/cm² wurden die Schichten brauchbar. Zur Aufnahme der Formierungskurve wurde ein Gleichstromzähler (SSW) in Verbindung mit einem Gossen-Meßgleichrichter verwendet, um den elektrolytisch wirksamen linearen Mittelwert zu messen. Es wurden je zwei gleich große Al-Bleche oxydiert, indem sie mit den beiden Wechselstromklemmen ver-

---

[1]) G. Franckenstein, Dissertation München 1935, erscheint demnächst — [2]) H. Zauscher, Ann. d. Phys. **23**, 597, 1935. — [3]) W. Baumann Diplomarbeit, Techn. Hochschule München (erscheint demnächst).

bunden wurden. Fig. 11 zeigt, daß niedrige Stromdichte kleineren Formierungsstromwirkungsgrad ergibt (Deutung im 2. Kapitel).

Die Formierungsspannung für zwei Platten als Funktion der Schichtstärke zeigt Fig. 14.

2. *Anfressungen.*

Die Anfressungen treten wie bei Gleichstrom in zwei Stadien auf. Für das *erste* Stadium gilt bei Wechselstrom dasselbe wie bei Gleichstrom. Das *zweite* Stadium trat jedoch erst bei Stromdichten über 0,8 Amp./cm² auf; dies gilt auch bei künstlicher Erwärmung des Al-Kernes. Die chemischen

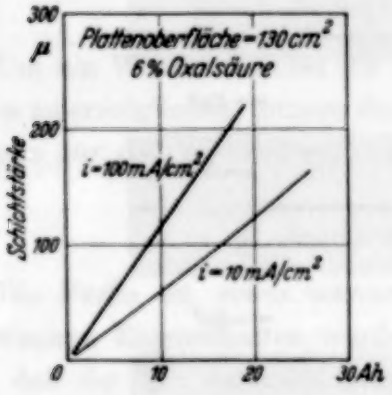


Fig. 11.

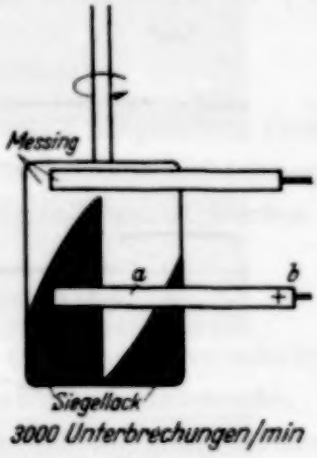


Fig. 12. M.: 1 : 3.

Voraussetzungen für die tiefgreifende Schichtzerstörung dürften daher bei Wechselstromformierung nicht in dem Maße vorliegen, wie bei Gleichstrom. Die Anionenkonzentration wird bei Wechselstrom im Mittel geringer sein.

3. *Sehr dicke Schichten.*

Sehr dicke Schichten über 60 μ Dicke sind bei Wechselstromformierung ohne besondere Kunstgriffe erzielbar.

4. *Aussehen und Eigenschaften.*

Die *Farbe* geht von goldgelb bei dünnen Schichten bis zu dunkelbraun bei dicken Schichten.

Die elektrischen Eigenschaften wurden von Zauscher und Franckenstein an Schichten fremder Herkunft gemessen.

5. *Schallerscheinung.*

Eine am Umfang eingespannte Al-Membran ertönt bei einseitiger Oxydierung mit der Frequenz des Formierungsstromes. Es wurde die in Fig. 9 gezeigte Anordnung verwendet, jedoch ohne den Lötkolben.

C. Dicke Wellenstromschichten.

1. Formierung.

a) Der Wellenstrom wurde durch Zerhacken von Gleichstrom in einem mechanischen Unterbrecher erzeugt. Durch Verdrehen der Bürste *a* um den Punkt *b* des in Fig. 12 dargestellten Unterbrechers konnte das Verhältnis von Stromzeit zu Pause verändert werden. Um störende Funkenbildung auszuschließen, wurde nach prüfender Auswahl die Unterbrecheranordnung in dest. Wasser eingebracht. Die zu schaltende Spannung

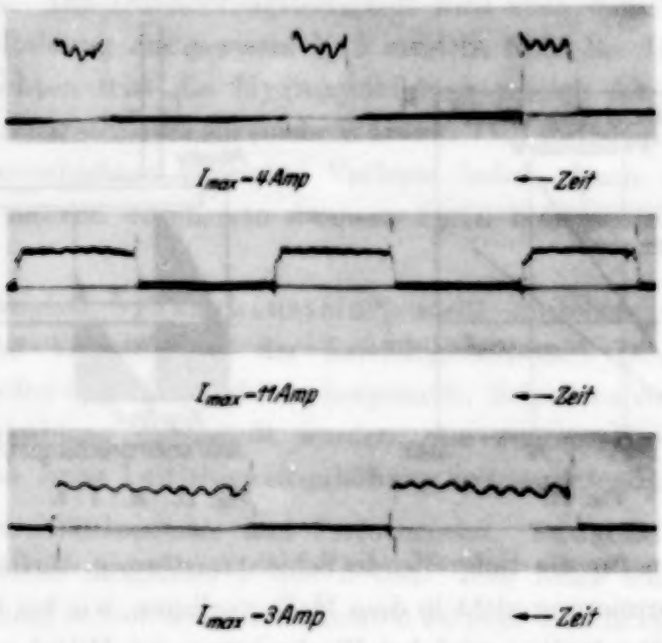


Fig. 13.

schwankte zwischen 110 und 220 Volt; die Stromstärke zwischen 4 und etwa 11 Amp. Trotzdem zeigte die vom Verfasser gebaute Anordnung auch nach 34stündigem Betrieb keine Abnutzung. Das dest. Wasser wurde alle 6 Stunden erneuert. Die mit einem Schleifenoszillographen aufgenommenen Stromzeitdiagramme (Fig. 13) zeigen die steilflankige Trapezform des Stromes. Die Oberwellen rühren vom Gleichstromnetz her.

Das Verhältnis von Stromzeit zu Pause sei p genannt.

b) Die Formierungskurve ist unabhängig von p dieselbe Gerade, die auch bei Gleichstrom erhalten wurde; p wurde dabei zwischen ∞ und 0,3 verändert. (Der lineare Stromdichtemittelwert $= 20\ \mathrm{mA/cm^2}$.)

c) Formierungsspannung als $f(p)$. Fig. 14 zeigt, daß die benötigte Formierungsspannung (linearer Mittelwert) bei konstant gehaltenem linearen Strommittelwert mit abnehmendem p kleiner wird (Erklärung im 2. Kapitel).

2. *Anfressungen.*

Die Anfressungen treten, abgesehen von ihrem späteren Beginn, genau so wie bei Gleichstromformierung auf. Tabelle 3 zeigt, daß bei kleiner werdendem p die Anfressungen später beginnen.

Tabelle 3.

$p =$	∞	4	2	1	0,6	0,3
Anfressungsbeginn in µ (mit Oxalsäure 2%)	53	55	60	72	87	110
„ „ µ („ „ 5%)	60	65	73	88	112	148

3. *Sehr dicke Schichten.*

Um ein Wachstum über die durch Tabelle 3 mitgeteilten Grenzstärken hinaus zu ermöglichen, müssen die bei den Gleichstromschichten angegebenen „Regeln für die Vermeidung der Anfressungen" befolgt werden.

4. *Aussehen und Eigenschaften.*

Die Farbe ist etwas wärmer als die der Gleichstromschichten. Die elektrischen Eigenschaften wurden von Baumann untersucht. Es zeigte sich, daß der Verlustwinkel größer ist als der der Gleichstromschichten.

D. *Dünne Schichten (unter 1 µ stark) mit Gleichstrom formiert.*

Unter „dünne Schichten" seien hier die nach Güntherschulze und Betz[1]) nur in nichtlösenden Elektrolyten erzielbaren Schichten verstanden.

1. *Formierung.*

Ich formierte in reinster Citronensäure (von Kahlbaum, „für analytische Zwecke"), sowie in Borax (von Kahlbaum, „zur Analyse"). Das verwendete Gefäß wurde zunächst mit Kaliumbichromat vorgereinigt, hierauf 48 Stunden mit dest. Wasser gespült, hernach mit Äther (Äthyläther von Kahlbaum) gewaschen, nochmal mit dest. Wasser gewaschen und erst nach dieser gründlichen Reinigung verwendet.

2. *Anfressungen.*

Anfressungen treten nur bei Unreinheit auf. Erwärmung führt zu keinerlei Schichtbeeinflussung, sofern äußerste Reinheit eingehalten wird.

[1]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys. **91**, 70, 1935.

3. Aussehen und Eigenschaften.

Die Schichten sind *durchsichtig* und äußerst dünn. Schon eine ganz geringfügige mechanische Beanspruchung zerstört sie. Sie sind als mechanisch beanspruchte Isolation unbrauchbar.

E. Farbe der Schichten.

Die Farbe der Schichten ist in allen Fällen bei einer Beleuchtung von etwa 30° gegen die Senkrechte angegeben. Die Betrachtung erfolgte im Reflexionswinkel. Wird von diesen Winkeln abgewichen, so wechseln die Schichten die Farbe.

Das von den Schichten bei geeigneter Beleuchtung abgegebene Licht ist polarisiert. Eine mit Kernkühlung hergestellte 45 μ dicke Gleichstromschicht erscheint unter etwa 30° beleuchtet und im Reflexionswinkel betrachtet bräunlich. Durch ein Nicol erscheint sie bei senkrechter Marke am Nicol rot, bei waagerechter grün. Wird der Beleuchtungswinkel etwa 60° gegen die Senkrechte auf der Plattenoberfläche, und betrachtet man die Schicht unter dem Reflexionswinkel, so erscheint die Schicht bräunlich grün. Durch ein Nicol betrachtet, erscheint sie bei senkrechter Marke grün und bei waagerechter rot, also umgekehrt wie im vorhergehenden Fall. Waagerechte Marke am Nicol bedeutet dabei Auslöschen des von einer Glasplatte kommenden durch Reflexion entstandenen polarisierten Lichtes.

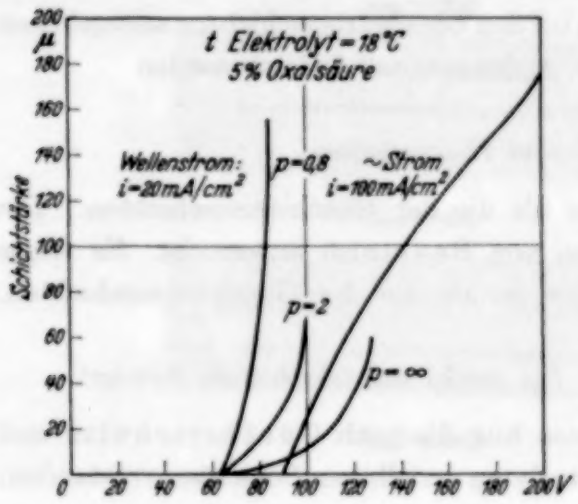


Fig. 14.

F. Charakter der Schichten hinsichtlich der zu ihrer Erzeugung verwendeten Stromart.

Es seien hier in kurzen Schlagworten die Eigenschaften der Schichtsorten hinsichtlich der zu ihrer Erzeugung verwendeten Stromart angegeben.

Gleichstrom: Harte, spröde, an elektrischen Verlusten arme, sehr durchschlagsfeste Schichten, hohe Formierungsspannung notwendig, daher teuer.

Wellenstrom: Niedrige Formierungsspannung, daher billig, hohe Durchschlagsfestigkeit, etwas weicher wie Gleichstromschichten, mehr elektrische Verluste.

Wechselstrom: Leichte Strombeschaffung, weiche elastische Schichten, große Verluste, kleine Durchschlagsfestigkeit, geringe Härte.

2. Kapitel.

Vorgänge in den Schichten beim Stromdurchgang, sowie der Aufbau der fertigen Schichten. Zusammenhang zwischen dicken und dünnen Schichten.

A. Vorgänge in den dicken Schichten beim Stromdurchgang.

1. Vorgänge in den bereits gebildeten Schichtteilen.

a) Gasdurchgang. Während der elektrolytischen Oxydierung des Aluminiums ist an der bereits oxydierten Anode Gasabscheidung feststellbar. Die Menge des entwickelten Gases beträgt bei mittlerer Stromdichte von 20 mA/cm² 1 Liter/10 Amp./Std. Das Gas enthält u. a. *Kohlenmonoxyd*, das sich bekanntlich durch stark giftige Wirkung selbst in kleinsten Mengen auszeichnet. Im einzelnen ergab sich durch die liebenswürdigerweise vom Physikalisch-Chemischen Institut (Prof. Dr. Scheibe, Ass. Schwitzer) durchgeführten Analysen folgende Zusammensetzung:

Gasanalyse 1. $J = 20$ mA/cm².	Gasanalyse 2. $J = 3{,}3$ mA/cm².
CO_2 = 0,5%	CO_2 = 2,6%
CO = 1,5	CO = 1,6
O_2 = 53,7	O_2 = 33,4
H_2 = 33,6	H_2 = 43,99
N_2 = 10,7	N_2 = 18,41

b) Umwandlung des Oxyds in Hydroxyd. Die Auflösung der Oxydschichten durch den Formierungselektrolyten erfolgt nicht unmittelbar, sondern es geht ihr eine Umwandlung des Oxyds in Hydroxyd voraus. Selbst während der Oxydation tritt diese Umwandlung auf. Besonders bemerkenswert ist, daß infolge dieser Umwandlung die Schichten mit wachsender Dicke ein glatteres, geschlossener wirkendes Aussehen erhalten. Dies rührt von dem durch die Hydroxydbildung bedingten Zuquellen der Poren her. Die Fig. 15, 16, 17 und 18 zeigen dieselbe Oxydstelle, jedoch nach verschieden langer Oxydationsdauer. Die Stromdichte hat auf diesen Umwandlungsprozeß nur insofern Einfluß, als dadurch

die Temperatur der Schicht beeinflußt wird. Da das Volumen „Oxyd + Wasser" größer ist als das Volumen „Oxyd allein", läßt sich das Zuquellen der Poren verstehen. Wird die Hydroxydbildung sehr stark, so geht sie in das 1. Anfressungsstadium über.

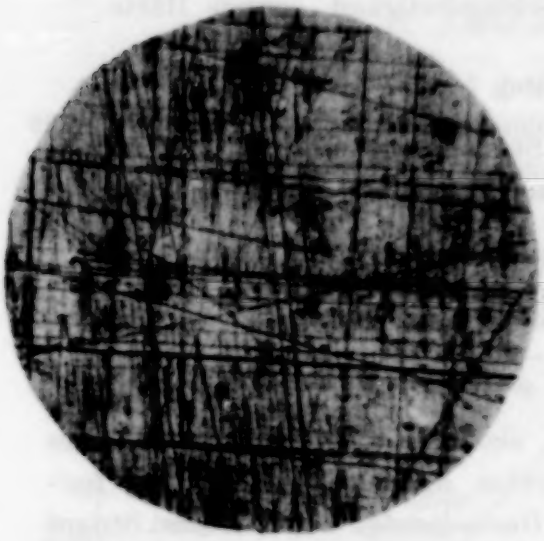


Fig. 15. 0 μ. Vergr.: 294 fach linear.

Fig. 16. 20 μ. Vergr.: 294 fach linear.

Fig. 17. 60 μ. Vergr.: 294 fach linear.

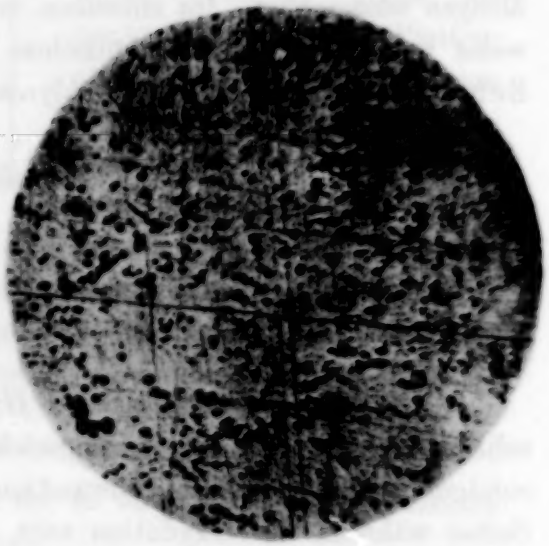


Fig. 18. 150 μ. Vergr.: 294 fach linear.

Da im Hydroxyd Ionenstrom wahrscheinlich ist, ist die Möglichkeit gegeben, daß dieses durch Elektrolyse verändert wird. Auf Grund der vorliegenden Versuche kann dies jedoch weder bestätigt noch verneint werden.

2. Wachstumsvorgänge (Neubildung).

α) *Wo* wachsen die Schichten? Um diese Frage zu klären, wurden folgende Experimente ausgeführt:

a) Strichversuch. Ich brachte auf Schichten verschiedener Dicke, nämlich 25, 70, 150 und 300 μ Dicke, 0,01 mm starke Striche auf. Das Aufbringen derart dünner Striche geschah durch eine ausgezogene Glasspitze. Der verwendete Gummilack wurde auf Isolationsfähigkeit geprüft. Dazu wurde Al-Blech mit diesem Lack dünn überzogen, ins Bad gehängt und Spannung angelegt. Es zeigte sich, daß auch 48stündiger Säureangriff der Isolierfähigkeit nicht schaden konnte. Die mit den Strichen versehenen Oxydschichten wurden nun durch Weiteroxydieren um etwa 15 μ verstärkt. Mit Hilfe der Tiefenschärfe des Zeissschen Mikroskopes wurde festgestellt, daß die Striche in allen Fällen *oben* blieben. Daraus folgt, daß die Schichten *nicht oben* wachsen können, da ja sonst die Striche unter das Niveau der Oberfläche hätten kommen müssen.

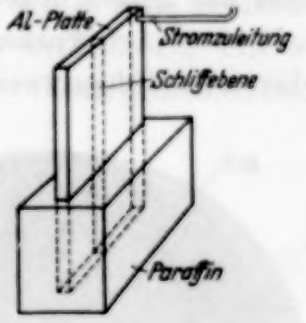


Fig. 19.

b) Färbeversuch. Jetzt war erst bewiesen, daß die Schichten nicht oben wachsen; um zu prüfen, ob sie am Grunde oder überall, nur nicht an der

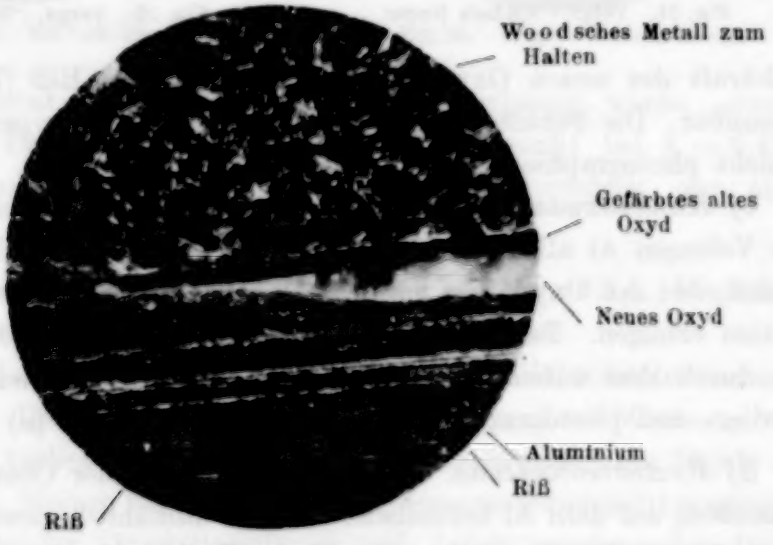


Fig. 20. Vergr.: 294fach linear.

Oberfläche wachsen, wurde folgender Versuch durchgeführt: Es wurden Schichten von 15, 30, 70 und 170 μ Stärke hergestellt und durch Alizarin blau gefärbt. Die gefärbten Proben wurden mit Paraffin halb eingedeckt (Fig. 19). Hierauf wurde weiter oxydiert. Dann wurden die Platten senk-

recht zu der durch die Paraffinabdeckung definierten Linie entzweigeschnitten und parallel zur Schnittfläche mit alkoholischer Tonerdeemulsion geschliffen. Der Schliff wurde ins Mikroskop gebracht und photographiert (Fig. 20).

Aus der Fig. 20 ist zu entnehmen, daß das gefärbte Oxyd oben blieb und das neuere ungefärbte sich darunter gebildet hat. Eine Aufnahme mit einer Agfa-Farbenplatte ließ das noch besser erkennen. Fig. 21 ist davon ein Schwarzweiß-Abzug. Auf beiden Abbildungen ist der durch die

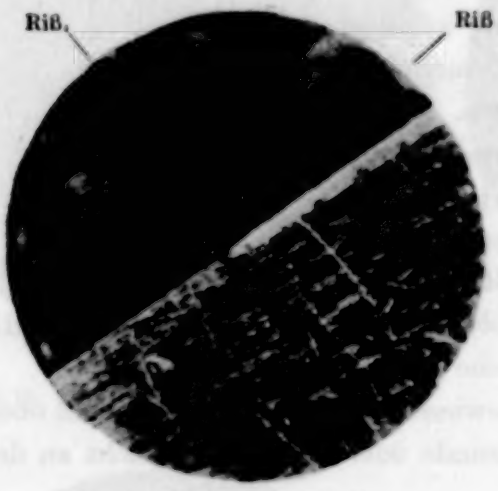


Fig. 21. Vergr.: 156fach linear.

Fig. 22. Vergr.: 75fach linear.

Hubkraft des neuen Oxyds im alten entstandene Riß (Pfeile!) deutlich erkennbar. Die Schliffe sind genau an der Grenze alte gegen alte + neue Schicht photographiert.

c) Kantenoxydation. Da das Volumen Al + Sauerstoff größer ist als das Volumen Al allein, so muß, wenn das Oxyd tatsächlich am Grunde wächst, bei der Oxydation von Kanten ein Aufplatzen der oberen Oxydpartien erfolgen. Tatsächlich tritt dies ein, wie Fig. 22 zeigt. Es wurde das durch drei aufeinander senkrechtstehende Al-Flächen gebildete Eck oxydiert und photographiert. (Dicke der Schicht 300 μ.)

d) Kratzerbeobachtung. Würde die Schicht an der Oberfläche wachsen, so müßten auf dem Al befindliche Kratzer allmählich zuwachsen und verschwinden. Die Serienphotographien (Fig. 15, 16, 17 und 18) beweisen, daß die Kratzer *oben* bleiben.

Aus *a*), *b*), *c*) und *d*) geht hervor, daß die Schichten an der *Grenzfläche Oxyd* gegen *Aluminium* wachsen.

β) Wie wachsen die Schichten? Um die Frage zu klären, *wie* die Schichten wachsen, waren zahlreiche Versuche notwendig.

a) Poren. Die Schichten sind bekanntlich sehr hygroskopisch [vgl. Zauscher[1])]. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Hygroskopizität zu einem großen Teil auf Porosität beruht. Es interessieren dann besonders die Porenanordnung, Porenzahl und Porengröße.

b) Porenanordnung. Die Fig. 23 zeigt den Verlauf der Poren. Der auf der Oberfläche senkrecht stehende Schliff muß, um so feine Struktur zeigen zu können, mit größter Sorgfalt hergestellt werden. Die Photographie wurde mit einem Zeissschen Objektiv (Zedernölimmersion,

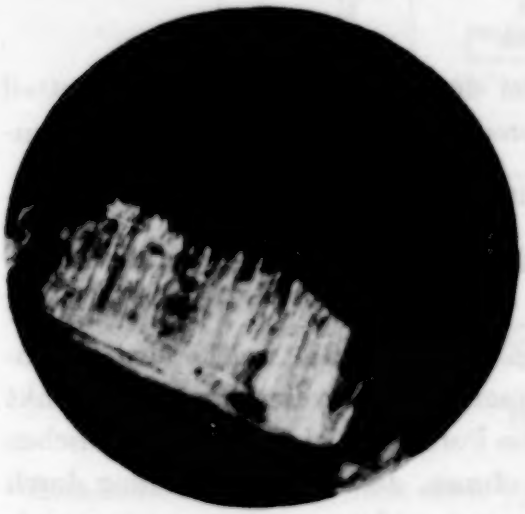


Fig. 23. Vergr.: 950fach linear.

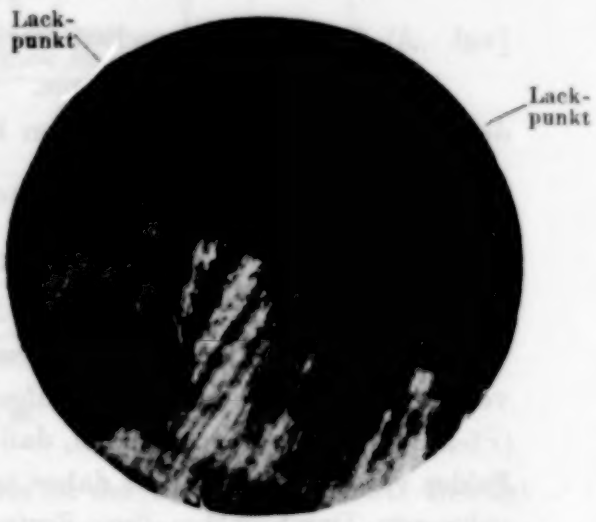


Fig. 24. Vergr.: 950fach linear.

numerische Apertur = 1,0) gemacht. Zur Beleuchtung wurde „monochromatisches" Licht mit dem optischen Schwerpunkt bei $\lambda = 0{,}41\,\mu$ verwendet (Schott-Filter BG 12). Das Auflösungsvermögen war also:

$$A = 0{,}410\,\mu : 1{,}0 = 0{,}410\,\mu.$$

Aus der Aufnahme ergibt sich ein Porenabstand von etwa 0,5 μ. Die Poren verlaufen ziemlich regelmäßig senkrecht zur Oberfläche.

Zauscher[1]) schließt zwar aus der Zunahme der Dielektrizitätskonstante mit wachsender Dicke der Schichten, daß eine regellose Mischung von Oxyd und Luft vorliege. Dabei setzt er die Eigenschaften des Oxyds als konstant voraus. Meines Erachtens ist diese Voraussetzung nicht angängig, da mit zunehmender Oxydationsdauer und damit zunehmender Dicke eine fortschreitende Umbildung des Oxyds in Hydroxyd stattfindet. Diese Umbildung erklärt auch die Zunahme der Dielektrizitätskonstante.

c) Zahl und Durchmesser der Poren. Der Porendurchmesser wurde auf Grund der Porenzahl und dem Porenvolumen aller Poren, das durch

[1]) H. Zauscher, Ann. d. Phys. **23**, 597, 1935.

die Wasseraufsaugfähigkeit bekannt ist, bestimmt. Es ergibt sich aus Fig. 23: Anzahl der Poren für $10^6\ \mu^2$ Schichtoberfläche zu etwa $4 \cdot 10^6$. Aus der 4%igen Wasseraufnahme [durch Wägung bestimmt und auf Vol.-% umgerechnet (vgl. Zauscher[1])] ergibt sich für eine Porenfläche:

$$\text{Fläche} = \frac{5 \cdot 10^4}{4 \cdot 10^6}\ \mu^2 = 1{,}25 \cdot 10^{-2}\ \mu^2,$$

daraus bei Annahme kreisförmigen Porenquerschnitts:

$$\text{Porendurchmesser } D \approx 0{,}1\ \mu$$

[vgl. „*h*) Stromspannungscharakteristik"].

d) Stromdichte in den Poren. Bei der Annahme, daß der Hauptteil des Elektrizitätstransportes in den Poren erfolgt, errechnet sich die Stromdichte in den Poren zu: Stromdichte in den Poren $= \frac{100\%}{4\%}$ · Oxydationsstromdichte. Bei der Oxydationsstromdichte von 20 mA/cm² wird die Porenstromdichte = 0,5 Amp./cm² (Poren = eigentliche Poren + Hydroxydwand).

e) Feldverlauf und Porenrichtung. Aus Fig. 24, welche den Porenverlauf um einen künstlich aufgebrachten unoxydierbaren Lackpunkt (Pfeile!) zeigt, ist zu entnehmen, daß die Poren in Richtung des elektrischen Feldes verlaufen. Man darf daher annehmen, daß der Porenbildung durch *elektrische* Durchschläge ihre *Fortschreitungsrichtung* aufgezwungen wird.

f) Löcher in der Schicht. Außer den kleinen Poren treten an den Stellen, an denen das Al selbst stark verunreinigt ist, große Löcher auf (Fig. 15, 16, 17 und 18).

g) Stromspannungscharakteristik. Eine vollständig durchoxydierte Al-Platte, also eine Al-Oxydmenbran zeigt eine Gerade als Stromspannungscharakteristik (Fig. 25a). Die Membran befand sich dabei in der durch Fig. 26 erläuterten Anordnung. Zum Unterschied davon hat eine gleich dicke Oxydschicht, jedoch auf Al haftend, im Zustand der weiteren Oxydierung befindlich, eine durchaus andere gekrümmte Stromspannungscharakteristik (Fig. 25b). Je mehr Zeit zwischen Auf- und Niedergang liegt, desto größer wird die „Hysteresisfläche".

Aus dem Leitwert der Schicht beim Membranversuch läßt sich das Porenvolumen berechnen, da der Leitwert der Oxalsäure (0,05 Siemens/cm) bekannt ist. Da weiter die Porenzahl bekannt ist, errechnet sich ein Porendurchmesser von $\approx 0{,}075\ \mu$ (aus Feuchtigkeit früher 0,1 μ). Es muß angenommen werden, daß sich der Elektrolyt während der Formierung nur

[1]) H. Zauscher, Ann. d. Phys. **23**, 597, 1935.

in Form einer Elektrolythaut und in der Hydroxydwand absorbiert in den Poren befindet, und daß ein wesentlicher Teil des Porenvolumens von Gas eingenommen wird. Dafür sprechen noch folgende Versuche:

1. Schaltet man während der Oxydation den Strom aus und gleich wieder ein, so ist die Einschaltstromstärke ein klein wenig größer als die

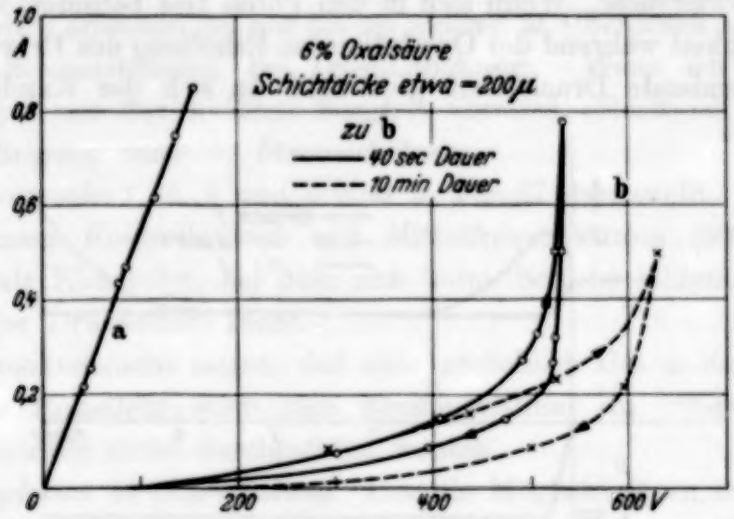


Fig. 25.

Ausschaltstromstärke, nach etwa $^1/_2$ sec ist der alte Wert erreicht. Beträgt die Pause einige Minuten, so ist der Einschaltstrom besonders bei dicken Schichten von 100 μ und höher vier- bis fünfmal so groß und es dauert etwa 2 bis 3 sec, bis der alte Wert erreicht wird.

2. Eine in anodischer Oxydation befindliche Schicht wird plötzlich als Kathode geschaltet. Soll nun die Stromstärke gleich bleiben, so muß die Spannung um E verringert werden. E ist bei sehr dünnen Schichten fast so groß wie die Formierungsspannung, bei etwa 5 μ ≈ 50 Volt, sinkt dann bei 70 μ auf etwa 30 Volt und sinkt dann nur mehr unmerklich. Da bei umgedrehter Stromrichtung alle Formierungsvorgänge ausgeschaltet sind, ergibt sich ein ungefähres Maß für die Ohmschen Verluste.

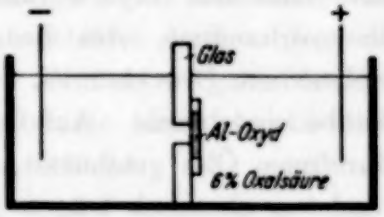


Fig. 26.

h) Energiebetrachtung. Bei der Annahme von 4% Porenvolumen der Schichten berechnet sich, wenn der Elektrizitätstransport hauptsächlich in den Poren erfolgt, die in den Poren der dicken Schichten umgesetzte Energie, je nach Schichtsorte zwischen 2 und 30 kW/cm³. Diese Energie

ist erstaunlich konzentriert. Wenn man jedoch die pro cm³ Porenvolumen zu Verfügung stehende Porenoberfläche berechnet, so ergeben sich *etwa* 30 m². Bei dieser enorm großen Fläche kann die in den Poren entwickelte Wärme sich so verteilen, daß sich senkrecht zu den Porenachsen nur ein geringes Wärmegefälle ergibt.

i) Druckversuche. Wenn sich in den Poren Gas befindet, so muß sich die Leitfähigkeit während der Oxydation bei Erhöhung des Druckes ändern. Der anzuwendende Druck muß groß sein, da sich der Kapillardruck in

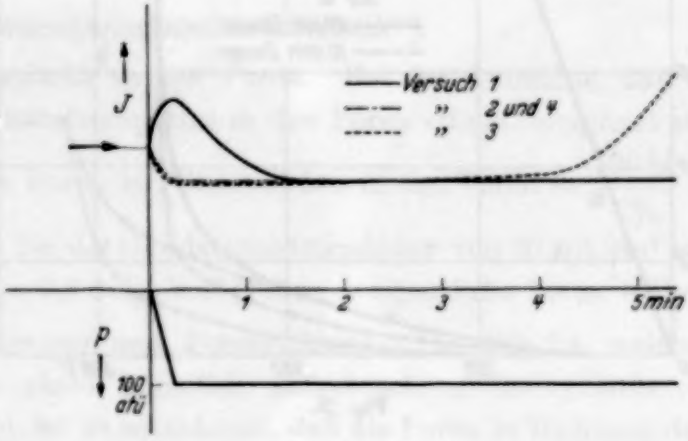


Fig. 27.

den 0,1 μ starken Oxydporen auf Grund der Steighöhe von 14 mm von Oxalsäure in einer 1,1 mm starken Glaskapillare auf etwa 30 atü schätzen läßt. Glas und Oxyd werden etwa gleich benetzt. Als Druckgefäß diente eine vorhandene, von Zeier[1]) beschriebene, bis 250 at Überdruck betriebssichere Druckbombe. Die zu oxydierenden Proben wurden in die Bombe eingebracht. Auf den Elektrolyten wurde eine Schicht harz- und säurefreien Öles geschüttet, um die Auflösung des als Druckgas verwendeten chemisch trägen Stickstoffs im Elektrolyten klein zu halten. Die Elektrodeneintauchtiefe wurde konstant gehalten.

Druckversuch 1. Eine beim Druck $p = 0$ at Überdruck entwickelte Gleichstromschicht wurde bei konstanter Spannung innerhalb $^1/_4$ min unter 100 at Überdruck gesetzt. Nach einem kurzen Stromanstieg sank der Strom um etwa 20% unter den Anfangswert [Stromverlauf $= f$ (Druck, Zeit) siehe Fig. 27].

Druckversuch 2. Eine dicke Wechselstromschicht wird genau so wie die Gleichstromschicht behandelt. Es tritt sofort Stromabfall ein.

[1]) O. Zeier, Ann. d. Phys. **14**, 416, 1932 (Fig. 1).

Druckversuch 3. Eine im 1. Stadium der Anfressung befindliche Gleichstromschicht wird auf 100 atü gebracht. Es tritt sofort Stromabfall ein.

Druckversuch 4. Eine dünne Gleichstromschicht, in einem Falle in Borax, im anderen Falle in Citronensäure formiert (8 Stunden lang!), wird auf 100 atü gebracht. Es tritt sofort Stromabfall ein. Jauch, Bauder und Bentele[1]) erhielten bei nur bis zu einigen at Überdruck ausgeführten Versuchen Stromerhöhung bei Druckerhöhung. Wenn ich nicht Verunreinigungen mit der größten Sorgfalt vermied, erhielt ich auch statt Stromerniedrigung zunächst Stromerhöhung.

Druckversuche 1, 2, 3 und 4 sind in Fig. 27 dargestellt.

Bei einem *Kontrollversuch* mit Mittelfrequenzstrom (500 Per.) und Oxalsäure als Elektrolyt, bei dem sich keine Schicht bildete, ergab sich ein meßbarer Druckeffekt nicht.

Die Druckversuche zeigen, daß sich tatsächlich Gas in den Poren befindet. Als Endeffekt stellt sich Stromabnahme ein. Weitere Druckversuche konnten nicht durchgeführt werden.

k) Oxydation in Gasentladung. Um die Möglichkeit zu erwägen, daß die Oxydation nicht erfolgt, indem der Elektrolyt bis ans Metall herandiffundiert, sondern dadurch, daß er durch eine in den Poren stehende Säule aktiven, im Zustand der Entladung befindlichen Gases von dem Metall getrennt ist, wurde mit Erfolg versucht, in einer Gasentladung anodisch zu oxydieren. Es bildete sich auf der Anode eine dünne Oxydhaut, sobald sich in dem mit verdünnter Luft gefüllten Entladungsrohr eine mehr bündelförmige Entladungsform ausgebildet hatte. Die Al-Oxydschicht wies, wie eine nachfolgende Prüfung ergab, 50 Volt Durchschlagsfestigkeit auf. An der *Kathode* bildete sich, obwohl diese bedeutend wärmer wurde als die Anode, *keine* Schicht.

B. Glimmerscheinungen an dünnen und dicken Schichten. Aufstellung einer Arbeitshypothese.

1. Spezielle Versuche über die Glimmerscheinungen.

Es ist bekannt, daß die Oxydierung des Al in einem elektrolytischen Bade zu einem fahlen Leuchten der Oxydschicht Anlaß gibt.

a) Versuch mit einer dünnen Schicht. Ist Al die Anode, so leuchtet es zunächst nach Anlegen an die Formierungsspannung (hier 90 Volt) stark,

[1]) O. Jauch, R. Bauder u. M. Bentele, ZS. f. techn. Phys. **15**, 136, 1934.

dann immer schwächer und schwächer. Analog geht der Formierungsstrom zurück. Macht man nun bei der gleichen Spannung die Schicht kathodisch, so erfolgt augenblickliches, aber sehr intensives Leuchten von äußerst *kurzer* Dauer. Der Strom hat, wenn das Leuchten beendet ist, seinen konstanten Höchstwert erreicht. Schaltet man nun die Spannung ab und hierauf wieder zu, so erfolgt das Leuchten nicht mehr. Macht man aber die als Kathode geschaltete Oxydschicht kurzzeitig zur Anode und hierauf wieder zur Kathode, so leuchtet sie wieder kurz auf. Die Intensität des kurzen kathodischen Leuchtens hängt dabei von der Höhe der Spannung bei vorausgegangener anodischer Schaltung insofern ab, als hohe Spannung große Leuchtkraft und niedrige geringe vorausbestimmen. War die anodisch angelegte Spannung = 0, so vermochte selbst eine darauf folgende kathodische Spannung von 200 Volt keinerlei Leuchten hervorzurufen. Der hier verwendete Elektrolyt war Citronensäure.

b) Versuch mit einer dicken Schicht. Al rein (von Kahlbaum) sowie Al techn. brachten in Oxalsäure die gleichen Ergebnisse.

Es ergibt sich aus den Versuchen *a*) und *b*) die Folgerung, daß sich die Schichten im aktiven und passiven Zustande unterscheiden. Verfasser glaubt, im Gegensatz zu Güntherschulze und Betz[1])[2]), wechselnde Gasfüllung der Poren der Schichten dafür verantwortlich machen zu können.

c) Abnahme der Leuchtstärke bei dicken Schichten. Das Leuchten der dicken Schichten nimmt mit wachsender Dicke, auch wenn die Stromstärke konstant gehalten wird, ab. Dies rührt daher, daß der Leuchtvorgang mit dem Wachstumsvorgang zusammen immer weiter von der Oberfläche entfernt auftritt und dabei die immer stärker werdende Oxydschicht verdeckt wird.

2. Aufstellung einer Arbeitshypothese.

Die bis jetzt im 2. Kapitel behandelten Erscheinungen führten zur Aufstellung einer Arbeits*hypothese* für die Erklärung des Schichtaufbaues, der Sperrwirkung und des Wachstums dicker und dünner Schichten.

a) Dünne Schichten.

α) Wachstum, Schichtaufbau. Nach Anlagen an die Formierungsspannung bildet sich zunächst eine äußerst dünne kompakte Oxydschicht (Fig. 28). Da diese Schicht sehr dünn ist, wird sie durch Durchschläge porös werden. Nun wird sich unter der porösen Schicht eine neue kompakte bilden, die wieder durchschlägt. Diese Vorgänge werden sich solange wieder-

---

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **74**, 681, 1932. — [2]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ebenda **68**, 1, 1931.

holen, bis die Poren so lang sind, daß ihr Widerstand soviel von der Formierungsspannung verbraucht, daß der an der Grundschicht liegende Spannungsrest zum Durchschlag nicht mehr ausreicht. Damit ist der Schichtaufbau abgeschlossen (schematische Fig. 29).

Der Elektrizitäts- und Sauerstofftransport erfolge dabei in den Poren in Form einer Gasentladung. Der Elektrizitätstransport durch die äußerst dünne kompakte Grundschicht erfordere keine wesentliche Arbeit.

Die Gasentladung werde dadurch ermöglicht, daß eine Kraft (siehe γ), der Kapillarkraft sowie der elektrostatischen Anziehung zwischen Elektrolyt und Al-Kern entgegenwirkend, den Elektrolyten am Eindringen in die Poren verhindere; damit kann das anodisch entstehende Gas die Kapillaren ganz ausfüllen.

Fig. 28.

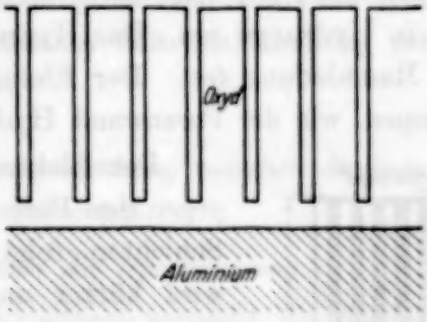


Fig. 29.

β) *Sperrwirkung.* Die Sperrwirkung der Schichten wird damit erklärt, daß bei umgedrehter Polarität der Elektrolyt in die Poren eindringen kann. Dadurch wird der Schichtwiderstand stark verkleinert.

γ) *Kraft.* Zur Erklärung der Kraftwirkung kann man die von Güntherschulze und Betz[1]) festgestellte Raumladung der Oxydschicht heranziehen. Es ist wahrscheinlich, daß ein gewisser Teil des Stromes als Elektronenstrom negative Raumladung bewirkt. Es wäre dann an eine bei anodischer Schaltung der Schicht abstoßende und bei kathodischer Schaltung anziehende Kraft zwischen der stets negativ zu denkenden Raumladung und dem am negativen bzw. positiven Pol liegenden Elektrolyten zu denken. Ob es sich dabei primär um durch die Raumladung modifizierte elektroosmotische Kräfte oder um elektrostatische Kräfte zwischen Raumladung und den Anionen bzw. Kationen des Elektrolyten oder um elektrokapillare Wirkungen handelt, ist bis jetzt nicht entschieden.

Berücksichtigt man die Raumladung nicht, so kämen rein elektroosmotische Kräfte in Frage, die aber aus folgendem Grunde nicht wahrscheinlich sind:

---

[1]) A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Phys. **91**, 70, 1935.

Es stimmen die Vorzeichen der elektroosmotischen Wirkungen nicht mit den tatsächlichen Wirkungen überein. Nach Perrin[1]) ergeben schwache Säuren bei Verwendung von Al_2O_3 als Diaphragma Überführungen gegen die Anode zu. Würde die Kraft, die die Elektrolytbewegung hervorruft, elektroosmotischer Natur sein, so müßte sich z. B. Citronensäure, wenn das Oxyd Anode ist, gegen die Anode bewegen. Die tatsächlich vorhandene Sperrwirkung wäre also bei Annahme elektroosmotischer Kräfte unmöglich.

b) Dicke Schichten.

α) *Wachstum, Schichtaufbau.* Das Wachstum der dicken Schichten ist dem der dünnen Schichten sehr ähnlich. Es ergeben sich jedoch folgende Abweichungen: Der Elektrolyt verwandelt bei Berührung mit dem Oxyd dieses in Hydroxyd um. Das Hydroxyd ist ein Halbleiter und hält daher keine Raumladung fest. Der Elektrolyt kann also so weit in die Poren eindringen, wie die Porenwand Hydroxyd wurde.

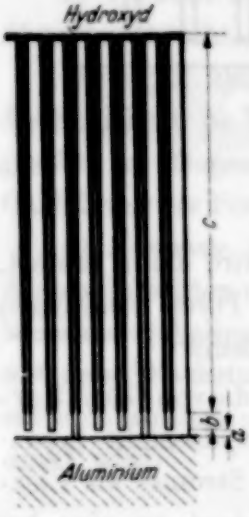


Fig. 30.

Der Elektrolyt ebnet sich also selbst den Weg gegen den Porengrund. Im Vergleich zu den dünnen Schichten folgt daraus: Die Gasentladungsstrecke wird kürzer und die Porenstromstärke größer. Das Wachstum wird erst bei ungleich längeren Poren gehemmt, da die größerenteils mit Elektrolyt gefüllten Poren einen erheblich geringeren Widerstand besitzen als gasgefüllte Poren.

Aufbau. Den Aufbau einer dicken Schicht zeigt Fig. 30; *a* ist die teilweise schon durchschlagene Grundschicht, *b* die aus ehemaligen Grundschichten entstandene, vom Elektrolyten noch *nicht* erreichte Oxydschicht, *c* ist die vom Elektrolyten berührte Oxyd-Hydroxydschicht.

β) *Sperrwirkung.* Im Prinzip ist die Sperrwirkung die gleiche, wie bei den dünnen Schichten. Der Wechsel von Gasfüllung und Elektrolytfüllung erstreckt sich jedoch nicht auf Gebiet *c* (Fig. 30).

c) Wellenstromschichten, Wechselstromschichten. Auf Grund der Arbeitshypothese kann erklärt werden, warum bei den Wellenstromschichten die Formierungsspannung niedriger ist als bei den Gleichstromschichten. In der stromlosen Zeit können sich die Poren wieder mit Elektrolyt ausfüllen. Dies wird um so weitgehender erfolgen, je länger die Pause ist. Der Porenwiderstand wird also im Mittel kleiner.

---

[1]) J. Perrin, in Graetz, Handb. d. El. u. d. Magn. **2**, 405, 1924.

Bei Wechselstromschichten kann das Abnehmen des Formierungswirkungsgrades mit kleinen Stromdichten wie folgt erklärt werden: Da nichts von dem in der negativen Halbperiode entstehenden Wasserstoff für chemische Umsetzungen verbraucht wird, werden die Poren am Ende der negativen Halbperiode mit Wasserstoff gut gespült und mit einer Elektrolyt-Wasserstoffmischung gefüllt sein. Dieser Zustand wird bis zu sehr kleinen Werten herab unabhängig von der Stromdichte sein. Der in der positiven Halbperiode entstehende Sauerstoff wird sich teilweise mit dem vorhandenen Wasserstoff mischen. Wenn angenommen wird, daß die Oxydierung am Grunde von Gasentladungen erfolgt, wird durch die mit dem Wasserstoff erfolgende Verdünnung des Sauerstoffs der Wirkungsgrad herabgesetzt. Bei großer Stromdichte fällt die Mischung erheblich sauerstoffreicher aus.

C. Sperrwirkungsversuche. Zusammenhang zwischen dünnen und dicken Schichten.

1. Spezielle Versuche über die Sperrwirkung.

Es wurde auf Grund der Arbeitshypothese versucht, die Sperrwirkung mit Hilfe eines Modells nachzuahmen. Als wesentliche Bestandteile muß dieses Modell ein metallisches Grundteil und auf diesem festhaftend, eine poröse Isolatoroberschicht besitzen.

1. Modellversuch. Anode war ein mit Seide umschnürter Stahldraht. Blanker Stahldraht war die Kathode. Es zeigte sich eine schwache Sperrwirkung, jedoch dauerte es jeweils etwa 4 min, bis der Strom nach erfolgter Spannungsumkehr seinen Endwert erreichte.

2. Modellversuch. Um die Einstellzeit herabzudrücken, verwendete ich beim nächsten Versuch den viel kleinporöseren Talk. Es ergab sich eine Einstellzeit von etwa $^1/_{10}$ sec und die in Fig. 31 gezeigte Gleichrichtcharakteristik. Hatte der Talk Risse, so ergab sich eine wesentliche Verschlechterung der Sperrwirkung (Fig. 31).

Den Bau einer solchen von mir entworfenen Gleichrichterzelle zeigt Fig. 32.

3. Modellversuch. Noch weiteres Herabdrücken der Einstellzeit gelang, wie zu erwarten ist, durch eine weitere Porenverkleinerung. Dies geschah durch Anwendung von Tränkungsmitteln.

Ergebnis der Modellversuche ist, daß das schematische Modell um so näher den beim Al-Oxyd vorliegenden Verhältnissen kommt, je feiner die Poren sind. Es wird die Annahme gestützt, daß die Sperrwirkung des

Al-Oxyds auf einer Verschiebung des Elektrolyten in den Poren beruhe. Es ist eine Trägheit vorhanden, die mit kleinerwerdenden Poren abnimmt.

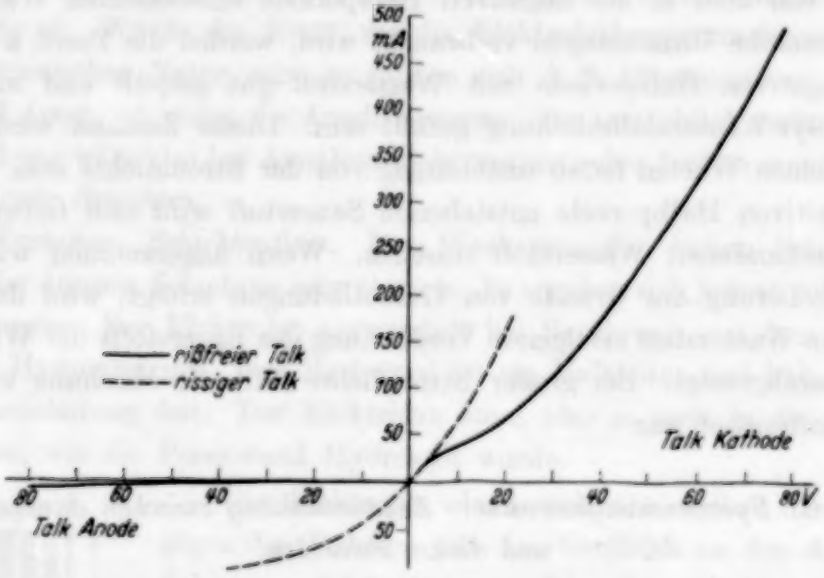


Fig. 31.

Zenneck[1]) hat bei Al-Oxydschichten eine Abnahme der Gleichrichtwirkung mit steigender Frequenz gefunden. Die Abnahme fand Zenneck bei

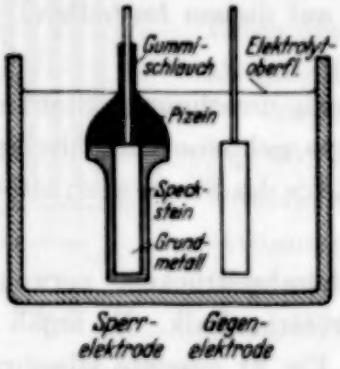


Fig. 32. M.: 1:3.

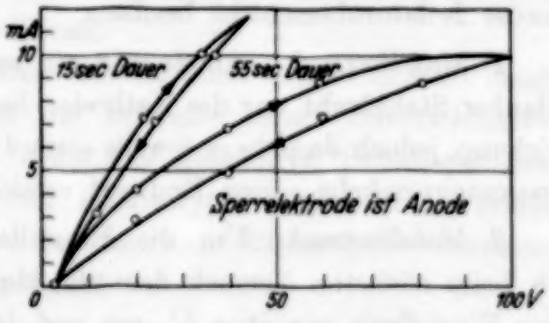


Fig. 33.

hoher Stromdichte geringer als bei niedriger. Die wäre meines Erachtens so zu deuten, daß mit steigender Stromdichte auch der Elektronenstrom größer wird und damit die Raumladung stärkt.

Die Hysteresefläche der Al-Oxydschichten ist auch bei den Modellschichten zu finden (Fig. 33).

Leider wurde ich erst nach Vorliegen obiger Versuchsergebnisse auf eine Arbeit von Dobias, Kramp und Lebedinskaja[2]) aufmerksam. Diese

[1]) J. Zenneck, Phys. ZS. **14**, 535, 1913. — [2]) A. Dobias, L. Kramp u. O. Lebedinskaja, ZS. f. Phys. **61**, 852, 1930.

nehmen ebenfalls eine Verschiebung des Elektrolyten als Ursache der Sperrwirkung an. Die Verschiebung wird dort aber durch elektroosmotische Kräfte erklärt; die Raumladung wird nicht berücksichtigt.

Außer dem bei der Arbeitshypothese erläuterten Einwand spricht auch noch folgendes gegen diese Annahme:

Der elektroosmotische Druck ist bei Speckstein, wie ich mittels der durch Fig. 34 gekennzeichneten Anordnung messen konnte, bei der dem 2. Modellversuch gleichen Stromdichte und Diaphragmastärke $= {}^3/_4$ mm Wassersteighöhe äquivalent. Bei einer in den Talk gebohrten Kapillare von

Fig. 34.

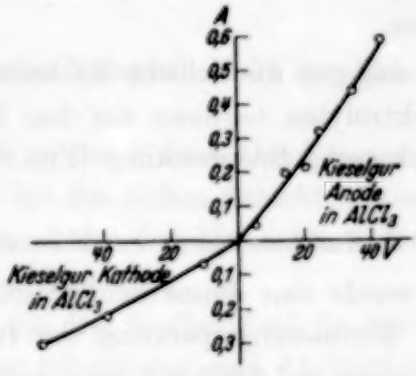


Fig. 35.

1 mm Radius ergab sich eine Steighöhe von etwa 15 mm. Die Kapillarkraft ist bei den feinen Poren des Talks noch viel größer. Die elektroosmotischen Wirkungen sind also gegenüber den Kapillarkräften zu klein, um die Druckrichtung umzudrehen.

Zum Beweise, daß es sich um elektroosmotische Kräfte handle, führen Dobias, Kramp und Lebedinskaja an, daß sie mit einer $AlCl_3$-„Lösung", welche elektroosmotisch gegen den Strom wandert, wenn auch schwache, so doch umgekehrte Gleichrichterwirkung erhielten. Diese Umkehrung der Gleichrichterwirkung kann jedoch auch erzielt werden, *ohne* daß umgekehrte elektroosmotische Kräfte vorliegen müssen. Folgender Versuch beweist dies: Kieselgur zeigt mit $AlCl_3$ als Elektrolyt umgekehrte Sperrwirkung (Fig. 35). Kieselgur zeigt mit Borax, Oxalsäure oder Citronensäure als Elektrolyt normale Sperrichtung. Die elektroosmotischen Verschiebungen verlaufen mit Oxalsäure, Borax, Citronensäure und $AlCl_3$ in gleicher Richtung (mit der positiven Stromrichtung). Dies konnte ich experimentell nachweisen. Durch eine Literaturangabe von Dobias, Kramp und Lebedinskaja ist dies bestätigt [Glixelli[1])]. Die umgekehrte Sperrwirkung

[1]) S. Glixelli, Krackauer Anzeiger (A) 1917, S. 102.

mit $AlCl_3$ ist wie folgt erklärbar: $AlCl_3$ in Wasser „aufgelöst", wird sogleich hydrolysiert nach:

$$AlCl_3 + 3\,H_2O = Al(OH)_3 + 3\,HCl,$$

elektrolysiert man nun, so entsteht Chlor an der Anode. Dieses Chlor kann 1. mit dem Al zu $AlCl_3$ reagieren, das sofort wieder hydrolysiert wird und 2. mit dem Wasser folgendermaßen reagieren:

$$2\,Cl + H_2O = HOCl + HCl.$$

Da also das Chlor sofort in Sekundärreaktionen verbraucht wird, kann sich der Elektrolyt nicht im wesentlichen Ausmaße vom Grundmetall entfernen.

Ist dagegen die Schicht Kathode, so entwickelt sich Wasserstoff, der den Elektrolyten teilweise aus den Poren verdrängt. So ergibt sich die etwas schwache Sperrwirkung (Fig. 35).

2. Zusammenhang zwischen dünnen und dicken Schichten.

Es wurde eine dünne Schicht durch Formieren in Citronensäure hergestellt. Formierungsspannung war 100 Volt. Es wurde so lange formiert, bis der Strom auf 0,005 mA gesunken war. Nun wurde die dünne Schicht in Oxalsäure gebracht. Innerhalb 11 sec stieg der Strom auf 0,1 mA; dann plötzlich auf 1000 mA. Es erfolgte sehr starkes Leuchten und Entwicklung zur dicken Schicht.

Erklärung: Durch das Einbringen der dünnen Schicht in die Oxalsäure wurden die Porenwände in Hydroxyd umgewandelt; dadurch konnte der Elektrolyt weiter eindringen. Damit stieg der Strom an. Nach 11 sec war er so stark geworden, daß Durchschläge erfolgten und die Schicht wieder weiterwachsen konnte. (Man vergleiche die Arbeitshypothese.)

Zusammenfassung.

1. Die elektrolytischen Faradayschen Gesetze sind bei der Formierung der dicken Gleich- und Wellenstromschichten erfüllt.

2. Die Werte der Formierungsspannung bei Konstantstromoxydation sind reproduzierbar. Die Formierungsspannung setzt sich aus einem konstanten Teil (dem „Anodenfall" von etwa 60 Volt) und einem mit der Dicke proportional wachsendem Ohmschen Anteil zusammen.

3. Die dicken Schichten setzen sich aus 1. einer äußerst dünnen, etwa 60 Volt Spannung verbrauchenden Schicht und 2. aus einer hauptsächlich Ohmschen Widerstand bietenden dicken Schicht zusammen.

4. Die Anfressungen werden hinsichtlich der Wärmeentwicklung am Grunde der Poren bedingt.

5. Auf Grund näherer Untersuchungen der Anfressungen werden die Gleichstromschichten von 60 μ auf 600 μ Stärke gebracht.

6. Es wird eine Schichtart mit erhöhter Durchschlagsfestigkeit und kleiner Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der angelegten Spannung, sowie höherer Dielektrizitätskonstante und kleinem Verlustwinkel entwickelt.

7. Bei Wechselstromformierung wird eine Schallerscheinung festgestellt.

8. Die Schichtfarbe hängt vom Beleuchtungswinkel ab. Das abgegebene Licht zeigt Polarisation.

9. Der Charakter der Schichten wird hinsichtlich des zur Formierung verwendeten Stromes diskutiert.

10. Die dicken Schichten wachsen an der Grenze C yd gegen Metall.

11. Der Porendurchmesser beträgt bei den dicken Schichten etwa 0,1 μ.

12. Die Stromleitung erfolgt während der Oxydation im wesentlichen in den Poren + dem sie umgebenden Hydroxyd.

13. Die dicken Schichten bestehen aus drei Stoffen: Luft (in den Poren), Hydroxyd (als Porenwand und an der Oberfläche) und Al-Oxyd; im ungetrockneten Zustand kommt noch Wasser hinzu.

14. Die Poren verlaufen ziemlich regelmäßig senkrecht zur Oberfläche.

15. Die dielektrischen Eigenschaften werden durch die Hydroxydbildung stark beeinflußt.

16. Beim Wachstum der Schichten sowie bei der Sperrwirkung ist Gasfüllung beteiligt.

17. Auf Grund einer Arbeitshypothese wird an einem Schichtmodell die Sperrwirkung mit Erfolg nachgeahmt.

Zu danken habe ich Herrn Prof. Dr. W. O. Schumann für seine stetige fördernde Anteilnahme an dieser Arbeit, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, deren Instrumente vielfach benutzt wurden, Herrn Dr. Edler von den Siemens-Schuckert-Werken in Nürnberg für die Überlassung eines Gleichstromzählers, den Lauta-Werken für Überlassung von Aluminiumblechtafeln, den Herren G. Franckenstein, W. Baumann und H. Zauscher für elektrische Messungen an fertigen Schichten.

Über die Dielektrizitätskonstante eines Elektronen enthaltenden Raumes.

Von **S. P. Prasad** und **M. N. Verma** in Patna (Indien).

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 18. November 1935.)

Historische Übersicht. Zur Klärung der Übertragung von Radiowellen auf große Entfernungen hat Eccles[1]) eine Theorie aufgestellt, nach der die Phasengeschwindigkeit dieser Wellen in der oberen Atmosphäre durch dort vorhandene Ionen gesteigert wird. Aus dieser Theorie folgt, daß überall dort, wo die Phasengeschwindigkeit elektrischer Wellen bestimmter Frequenz vermehrt wird, die Dielektrizitätskonstante des ionisierten Mediums für elektromotorische Kräfte, die dieselbe Frequenz wie die Wellen haben, kleiner werden muß. Zur experimentellen Bestätigung dieser Theorie haben Barton und Kilby[2]) sowie Van der Pol[3]) Versuche angestellt. Die ersteren entdeckten keine Änderung der Dielektrizitätskonstante, die Ergebnisse von Van der Pol widersprachen dem. Er fand für die Dielektrizitätskonstante Werte größer als Eins und gleich Eins, und hat bei sehr geringem Druck auch einen Wert kleiner als Eins gefunden.

Larmor[4]) hat die Theorie entwickelt, daß freie Elektronen mit großen freien Weglängen das bei der Ablenkung von Radiowellen wirksame elektrische Agens sind. Nach ihm wird die Dielektrizitätskonstante eines mit Ionen der Masse m, der Ladung e und der Dichte N erfüllten Raumes gleich $1 - 4\pi Ne^2/mp^2$, wenn auf ihn ein Wechselfeld $E \cdot \sin(pt)$ einwirkt. Gutton und Clement[5]) und Gutton[6]) haben eine Verminderung der Dielektrizitätskonstante für geringe Ionendichten beobachtet. Szekely[7]), der mit Wellen zwischen 58 und 248 m arbeitete, fand, daß die Dielektrizitätskonstante für alle Ionenkonzentrationen größer als Eins ist. Appleton und West benutzten die Kapazität zwischen zwei Platten, die sich in der ionisierten Luft eines Entladungsrohres befanden, und auch sie beobachteten für niedrige Drucke und geringe Ströme durch das Rohr Werte der Dielektrizitätskonstante, die unter Eins lagen. In der Mehrzahl der Fälle sind Werte beobachtet worden, die größer als Eins sind. Alle soeben erwähnten Versuche wurden mit Platten angestellt, die sich in einem ionisierten Gase

[1]) W. H. Eccles, Proc. Roy. Soc. London (A) **87**, 79—99, 1912. — [2]) E. J. Barton u. W. B. Kilby, Phil. Mag. (6) **26**, 567, 1913. — [3]) B. Van der Pol, Thesis, University of Utrecht 1920. — [4]) J. Larmor, Phil. Mag. (6) **48**, 1025, 1924. — [5]) H. Gutton u. J. Clement, C. R. **184**, 441, 1927. — [6]) H. Gutton, Ann. de phys. **13**, 62, 1930. — [7]) A. Szekely, Ann. d. Phys. (5) **3**, 112, 1929.

befanden, das sowohl positive wie negative Ionen enthielt. Appleton und Childs[1]) führen die Widersprüche in den Ergebnissen auf die Bildung von Belegungen positiver Ionen an den Kondensatorplatten zurück, durch die eine Zunahme der effektiven Kapazität dieser Kondensatoren deswegen bewirkt wird, weil sie den wirksamen Abstand zwischen den Platten vermindern. Appleton und Chapman[2]) haben die Ionisierung innerhalb eines Entladungsrohres benutzt, während sie die Platten des Versuchskondensators außen anbrachten. Ihre Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Dielektrizitätskonstante von ionisierter Luft kleiner als Eins ist.

Versuche, bei denen sich der Versuchskondensator in einer Elektronenatmosphäre befand, sind von Bergmann und During[3]) und auch von Sil[4]) durchgeführt worden. Die ersteren fanden, daß ihre Ergebnisse vollständig mit der einfachen Theorie übereinstimmten, nach der die Dielektrizitätskonstante gleichmäßig mit zunehmender Ionenkonzentration kleiner wird. Dagegen beobachtete Sil sowohl eine Abnahme, wie eine Zunahme und auch gar keine Veränderung.

Die bisher über diesen Gegenstand ausgeführten Arbeiten lassen sich in zwei Gruppen teilen; eine, in der der Raum zwischen den Kondensatorplatten von Gasionen, sowohl positiven wie negativen, erfüllt ist, und die andere, bei der nur Elektronen vorhanden sind. Nun gibt es Beobachtungen, die der Theorie widersprechen, nach der eine Dielektrizitätskonstante größer als Eins bei keiner Ionenkonzentration zulässig ist. Es schien daher wünschenswert, durch Versuche festzustellen, wie sich die Dielektrizitätskonstante mit der Elektronenkonzentration und der Frequenz der aufgezwungenen elektromotorischen Kraft ändert.

Versuchsanordnung. Das experimentelle Vorgehen war das übliche, nach dem die Kapazität zweier Platten mit und ohne Elektronen in dem zwischen ihnen befindlichen Raume gemessen wurde. Der Versuchskondensator wurde durch den Schirm und die Anode einer Philipschen Schirmgitterröhre A 442 gebildet. In diesen Röhren sind die Elektroden, die die Kondensatorplatten bilden, ebene parallele Flächen. Die Röhren enthalten keinerlei Gas, so daß die Bildung von Schichten aus positiven Ionen um die Kondensatorplatten unmöglich ist. Da die thermische Ionenemission groß ist, erwiesen sich auch hohe Elektronendichten zwischen den Kondensatorplatten als möglich. Die Schaltung gibt das Schema der Fig. 1 wieder.

---

[1]) E. V. Appleton u. E. C. Childs, Phil. Mag. (7) **10**, 969, 1930. — [2]) E. V. Appleton u. S. Chapman, Proc. Phys. Soc. **44**, 246, 1932. — [3]) L. Bergmann u. W. During, Ann. d. Phys. (5) **1**, 1041, 1929. — [4]) B. C. Sil, Phil. Mag. **16**, 1114, 1933.

Der Versuchskondensator C_x war dem Kondensator C im Schwingungskreis parallel geschaltet, wobei der Schirm mit dessen geerdeter Platte verbunden war. Die Kapazitätsänderung von C_x, die eintritt, wenn der Raum zwischen Schirm und Anode mit Elektronen gefüllt wird, wird durch Veränderung der Kapazität des variablen Luftkondensators C_s, der C_x und C parallel liegt, ausgeglichen, so daß die Gesamtkapazität $C + C_x + C_s$ ungeändert bleibt.

Der negative Pol der Hochspannungsbatterie im Gitterkreis der Versuchsröhre war mit dem negativen Pol der Heizbatterie verbunden, deren

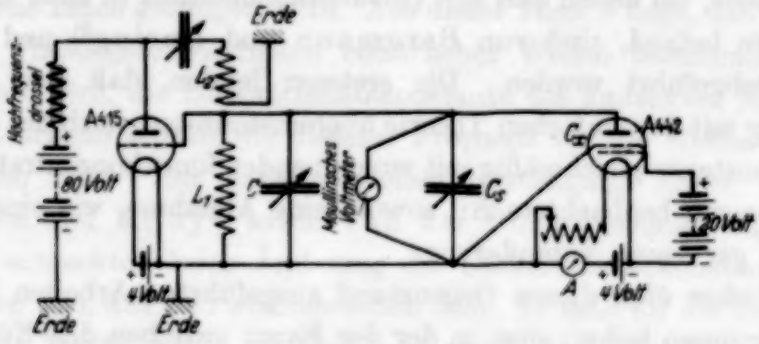


Fig. 1.

positiver Pol geerdet war. Der Schirm liegt direkt an Erde, und die Platte ist ebenfalls durch die Spule L_1 des Schwingungskreises geerdet. Auf die Art liegt kein permanentes Feld zwischen Schirm und Anode und die zwischen ihnen befindlichen Elektronen bewegen sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit.

Die Änderungen der Kapazität in C_x waren von der Größenordnung eines Hundertstel Mikromikrofarad. Um derartig extrem kleine Kapazitätsänderungen durch einen geeichten Luftkondensator mit annehmbarer Genauigkeit messen zu können, wurde ein variabler Luftkondensator mit parallelen Platten entworfen und konstruiert (Fig. 2).

Das sorgfältig plan geschliffene Ende P eines runden Messingstabes von 1 cm Durchmesser stellte die eine Platte des Kondensators dar. Von der Fläche P aus verjüngte sich der Stab nach oben bis auf die Hälfte seines ursprünglichen Durchmessers. Eine runde Fiber-Scheibe F lag an den Stab an und trug einen Messingreifen GG, der als Schutzring diente. Die untere Fläche des Messingstabes und der Schutzring lagen in derselben Ebene und zwischen ihnen war ein Luftspalt von etwa 0,5 mm. An dem oberen Ende des Messingstabes war eine Hartgummischeibe D befestigt, durch die er in dem Schenkel A des U-Rohres gehalten wurde. Das U-Rohr

war zum Teil mit Quecksilber gefüllt. Die Quecksilberoberfläche im Schenkel A stellte die andere Platte dieses veränderlichen Luftkondensators dar. Das U-Rohr war starr an einem senkrechten Holzbrett befestigt, das sich auf einer horizontalen Unterlage befand. Diese trug drei Nivellierschrauben, so daß die Platte P der horizontalen Quecksilberoberfläche parallel gemacht werden konnte. Das anfängliche Quecksilberniveau in A wurde immer auf eine fest vorgegebene Entfernung unterhalb P durch Veränderung des Wasserstandes über dem Quecksilber in dem anderen Schenkel B einjustiert. Der Wasserstand in B wurde aus einer Entfernung von über einem Meter mit Hilfe des Heberrohres S reguliert, so daß jeder Einfluß der Kapazität der Hand vermieden werden konnte. Die Änderungen des Wasserstandes wurden durch ein Kathetometerfernrohr abgelesen. Eine Änderung von 1 mm des Wasserstandes, die mit Sicherheit beobachtbar war, entspricht einer Änderung von 0,036 mm im Quecksilberniveau, wodurch eine Kapazitätsänderung von 0,0012 cm verursacht wird.

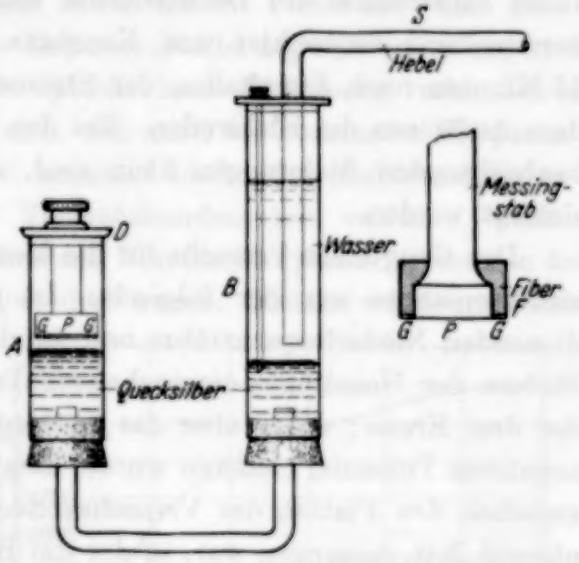


Fig. 2.

Das Hochfrequenzsignal des Oszillators wurde durch einen Detektor in Verbindung mit zweistufiger Niederfrequenzverstärkung aufgenommen. Dieses wurde in einen Lautsprecher gegeben. Wenn der Detektorkreis fast auf den Sender abgestimmt war, ließ sich der bekannte hörbare Ton vernehmen. Dessen Frequenz ließ sich dadurch auf jeden Wert bringen, daß die Kapazität des Detektorkreises verändert wurde. In den gleichen Lautsprecher wurde die Niederfrequenznote einer Röhre, die durch einstufige Niederfrequenzverstärkung verstärkt war, gegeben, wo sie zusammen mit dem Tone vom Empfänger Schwebungen hervorrief. Die Zahl der pro Sekunde gehörten Schwebungen ließ sich dadurch verändern, daß die Kapazität des Detektorkreises ganz wenig geändert wurde. Zuerst zeigte sich, daß die Schwebungen nicht konstant gehalten werden konnten, und daß ihre Zahl sich für genaue Beobachtungen viel zu schnell änderte. Als der gesamte Apparat in einen ruhigen Winkel des Laboratoriums gebracht war, besserten sich die Bedingungen sehr weitgehend und die Ände-

rung der Schwebungszahl ging nie über 2 oder 3 in 30 Sekunden hinaus. Dies hatte seinen Grund darin, daß die Frequenz des Oszillators oder des Detektors oder auch die Frequenzen von beiden wanderten. Es zeigte sich, daß diese Unsicherheit sehr viel geringer war, als die Kapazitätsänderung des Versuchskondensators. Unter ausnahmsweise günstigen Bedingungen blieb die Zahl der Schwebungen 1 oder 2 Minuten lang konstant. Beim Einschalten des Drahtstromes wurde auch eine stetige Frequenzverschiebung beobachtet und Konstanz der Frequenz wurde erst etwa 15 Minuten nach Einschalten der Ströme erreicht. Das liegt offenbar an dem Aufheizen der Elektroden. Bei den wirklichen Versuchen, wo die zu beobachtenden Änderungen klein sind, mußte dieser Heizeffekt berücksichtigt werden.

Der Gang eines Versuchs für die Messung der Änderung der Dielektrizitätskonstante war der folgende: Im Oszillator, in der als Empfänger dienenden Niederfrequenzröhre und in der Schirmgitterröhre wurden die Ströme der Heizdrähte eingeschaltet. Dann die Hochspannungsbatterien der drei Kreise; wobei aber das Steuergitter der Schirmröhre auf einem negativen Potential gehalten wurde, damit keine Elektronen in den Raum zwischen den Platten des Versuchskondensators gelangten. Nachdem genügend Zeit vergangen war, in der die Röhren auf konstante Temperatur gelangen konnten, wurde der Kondensator des Detektorkreises etwas verstellt, bis Schwebungen im Lautsprecher entstanden, die sich leicht zählen ließen. Nun wurde das Steuergitter der Schirmgitterröhre positiv gemacht, so daß die ausgesandten Elektronen in den Raum zwischen Schirm und Platte eindrangen. Es zeigte sich, daß die Schwebungen verschwanden; mit anderen Worten wurde ihre Zahl zu groß, als daß sie sich zählen ließen. Der Stand des Quecksilbers im Schenkel A des U-Rohres wurde dadurch verändert, daß solange Wasser in den anderen Schenkel gefüllt wurde, bis dieselbe Schwebungszahl wieder erreicht war. Es ist klar, daß die Kapazitätsänderung des Versuchskondensators infolge der Änderung der Dielektrizitätskonstante gleich der Änderung ist, die in dem veränderlichen geeichten Luftkondensator durch die Lagenänderung der Quecksilberoberfläche im Schenkel A des U-Rohres verursacht wird. Es zeigte sich, daß in allen Fällen die Kapazität des veränderlichen Luftkondensators vergrößert werden mußte. Dies bedeutet eine Verminderung der Kapazität des Versuchskondensators, was für die Dielektrizitätskonstante einen Wert kleiner als Eins liefert.

Hatte das Steuergitter ein ziemlich hohes negatives Potential, so wurde beim Einschalten des Heizdrahtstromes keine Änderung der Schwebungs-

frequenz beobachtet. Das liegt daran, daß in diesem Falle keine Elektronen zwischen den Platten des Versuchskondensators sind. Wurde ein Magnetfeld angelegt, durch das die Elektronen zurückgeschickt wurden, so wurde mit steigendem Magnetfeld eine abnehmende Kapazitätsänderung beobachtet, bis für einen bestimmten Wert des Magnetfeldes die Änderung vollständig verschwand. Für diesen Wert des Feldes ergaben sich sowohl der Elektronenstrom zum Schirm sowie der zur Platte als Null. Dies bestätigte den Schluß, daß keine Kapazitätsänderung auftritt, wenn in dem Raume zwischen den Kondensatorplatten keine Elektronen vorhanden sind.

Beobachtungen. Es zeigte sich, daß auch bei konstanter Frequenz der aufgezwungenen Welle und bei konstant bleibender Elektronendichte die Änderung der Kapazität des Versuchskondensators variierte, wenn die hochfrequente Spannung zwischen den Kondensatorplatten, gemessen durch ein Moullinsches Voltmeter, geändert wurde. Hieraus wurde geschlossen, daß die Amplitude der aufgezwungenen elektromotorischen Kraft einen Einfluß auf die Kapazitätsänderung hat und daher wurden in allen folgenden Untersuchungen Anordnungen so getroffen, daß die Spannung am Kondensator während jeder Beobachtung gleich blieb.

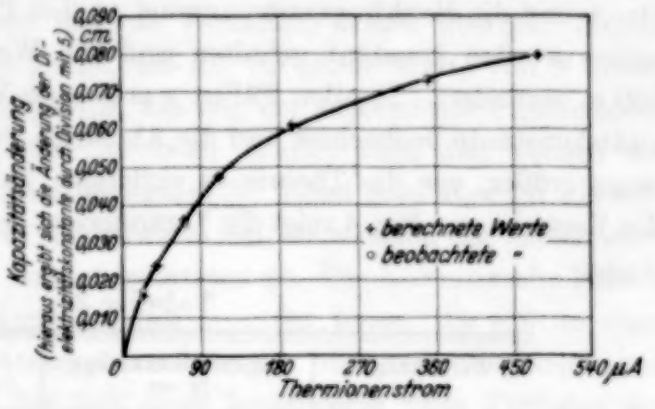


Fig. 3.

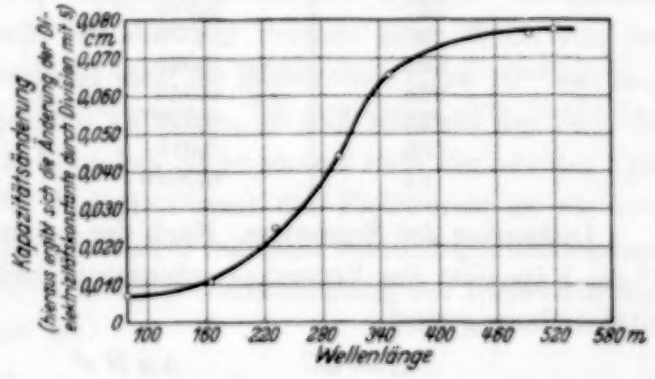


Fig. 4.

Veränderung der Kapazität des Versuchskondensators mit der Elektronendichte. (Wellenlänge 520 m. Potentialdifferenz zwischen den Kondensatorplatten 7 Volt.) Die Elektronendichte wurde dadurch verändert, daß das positive Potential an dem Steuergitter der Versuchsröhre sowohl wie deren Heizstrom verändert wurden. Es zeigte sich, daß die Kapazitätsänderung mit zunehmender Elektronendichte zunimmt. Mit anderen Worten: die Dielektrizitätskonstante nimmt mit zunehmender Elektronenkonzentration

ab. In keinem Falle wurde eine Zunahme der Dielektrizitätskonstante beobachtet. Dieses Ergebnis steht mit der Theorie im Einklang. Tabelle 1 gibt die beobachteten Werte und Fig. 3 zeigt, wie sich die Kapazität mit dem Thermionenstrom ändert.

Tabelle 1.

Thermionenstrom in μA	Kapazitätsänderung in cm	Änderung der Dielektrizitätskonstante
22	0,017	0,0034
38,2	0,024	0,0048
72	0,035	0,0070
195,7	0,060	0,0120
351	0,073	0,0146
504	0,079	0,0158
522	0,079	0,0158

Veränderung der Kapazität mit der Wellenlänge. Der Thermoionenstrom und die Hochfrequenzspannung an den Platten des Versuchskondensators wurden konstant gehalten und die Wellenlänge zwischen 81 und 520 m verändert. In allen Fällen wurde eine Verkleinerung der Dielektrizitätskonstante beobachtet und die Abnahme wurde mit steigender Wellenlänge größer, wie die Theorie es verlangt. Tabelle 2 gibt die Ergebnisse des Versuchs und Fig. 4 zeigt die Veränderung der Kapazität mit der Wellenlänge.

Tabelle 2.

Wellenlänge in m	Kapazitätsänderung in cm	Änderung der Dielektrizitätskonstante
520	0,078	0,0156
495	0,076	0,0152
355	0,065	0,0130
298	0,044	0,0088
232	0,025	0,0050
165	0,011	0,0022
81	0,0076	0,00152

Diskussion der Ergebnisse. Nach der Larmorschen Theorie gilt, wenn C die Kapazität des Versuchskondensators und δC die beobachtete Kapazitätsänderung sind,

$$\frac{C-\delta C}{C} = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m p^2} = 1 - \frac{N e^2 \lambda^2}{\pi m v^2}$$

oder

$$\delta C = \frac{C e^2}{\pi m v^2} N \lambda^2,$$

wo v die Wellengeschwindigkeit ist.

Daher sollte die Beziehung zwischen δC und N linear und die zwischen δC und λ parabolisch sein. Aber die beiden experimentell gefundenen Kurven weichen erheblich von einer Geraden bzw. einer Parabel ab. Es scheint so, als ob die oben gegebene einfache Beziehung zur Erklärung der Versuchsergebnisse nicht genügt.

Aus der Arbeit von Lorentz[1]) geht hervor, daß der Brechungsindex eines reibungslosen Gases gegeben ist durch

$$n^2 = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m p^2 + \alpha (4\pi N e^2)}.$$

Wenden wir das auf unseren Fall an, so erhalten wir

$$\delta C = \frac{C 4\pi N e^2 \lambda^2}{4\pi^2 v^2 m + \alpha \lambda^2 (4\pi N e^2)}. \tag{1}$$

Dieser Ausdruck stimmt mit unseren Versuchen besser überein. Halten wir λ konstant, so sehen wir leicht, daß δC für große Werte von N einem Grenzwert zustrebt — ein Ergebnis, das von der experimentell gefundenen Kurve angedeutet wird. Dieser Ausdruck erklärt auch den Verlauf der Kurve zwischen δC und λ bei konstantem N. Setzt man aber für die verschiedenen Größen in (1) die Zahlenwerte ein, so weichen die berechneten Werte für δC erheblich von den beobachteten ab. Die Larmorsche Formel ist unter der Annahme aufgestellt, daß „... für Ionen, die sich in einer stark verdünnten oberen Atmosphäre bewegen, die freie Weglänge groß sein wird, so daß während der Zeit eines Ionenweges viele Perioden der das Medium durchsetzenden langen elektrischen Wellen durchlaufen werden“[2]). In unserem Falle ist aber die Periode einer Welle von der Größenordnung 10^{-6} sec, während sich die Elektronen etwa 10^{-9} sec lang zwischen den Kondensatorplatten aufhalten, so daß während der Zeit, die die Elektronen sich im Felde befinden, nicht einmal eine Periode des elektrischen Feldes abläuft. Die Aufenthaltszeit der Elektronen ist ein sehr kleiner Bruchteil der Wellenperiode und es erscheint vernünftig, anzunehmen, daß der Beitrag der Elektronen zu einer Verminderung der Dielektrizitätskonstante entsprechend klein ist.

Um dem Rechnung zu tragen, wir dangenommen, daß der Wert für N, der in (1) einzusetzen ist, beträchtlich kleiner sein muß, als die Werte, die auf Grund des Anodenstromes der Versuchsröhre berechnet werden. In-

---

[1]) S. S. Kirby, L. v. Berkner, und D. M. Stuart Proc. Inst. Radio Eng. **22**, 487, 1934. — [2]) J. Larmor, ebenda S. 1028.

folgedessen wurde die Formel durch Einführen eines multiplikativen Faktors μ modifiziert:

$$\delta C = \frac{4\pi\mu N e^2 \lambda C}{4\pi^2 v^2 m + \alpha (4\pi\mu N e^2) \lambda^2}.$$

Da μ eingeführt wurde, um der kurzen Aufenthaltsdauer der Elektronen im Vergleich zur Wellenperiode Rechnung zu tragen, ist es klar, daß sein Wert für verschiedene Wellenlängen verschieden sein wird.

Wir können ihn zu

$$\mu = A \frac{t}{\tau} \tag{2}$$

ansetzen, wo A eine Konstante ist, t die Aufenthaltsdauer der Elektronen und τ die Periode der Welle.

Die aus der Abhängigkeit von δC von N berechneten Werte für μ und α haben sich zu $0{,}56 \cdot 10^{-5}$ bzw. 54 ergeben. Unter Verwendung dieser Werte für μ und α wurde eine theoretische Kurve für δC in Abhängigkeit von N gezeichnet. Man sieht aus Fig. 3, daß die Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller Kurve gut ist.

Die Periode der 520 m Welle ist $173 \cdot 10^{-8}$ sec, die Aufenthaltsdauer der Elektronen $4 \cdot 10^{-9}$ sec, daher ist $t/\tau = 0{,}0023$. Aus Gleichung (2) erhalten wir $A = 0{,}0024$.

Daher ist die allgemeine Beziehung zwischen μ und τ für unsere Versuchsbedingungen

$$\mu = 0{,}0024 \frac{t}{\tau}. \tag{3}$$

Wir wollen nun die Veränderlichkeit von δC in Abhängigkeit von λ bei konstantem N untersuchen. Auch hier wurde der multiplikative Faktor μ eingeführt und sein Wert für jedes λ aus (3) berechnet. Es zeigte sich, daß α nicht als Konstante behandelt werden konnte und seine Abhängigkeit von λ wurde untersucht. Es ergab sich, daß α durch

$$\alpha = 1150 \cdot e^{-0{,}0084\,\lambda}$$

dargestellt werden kann.

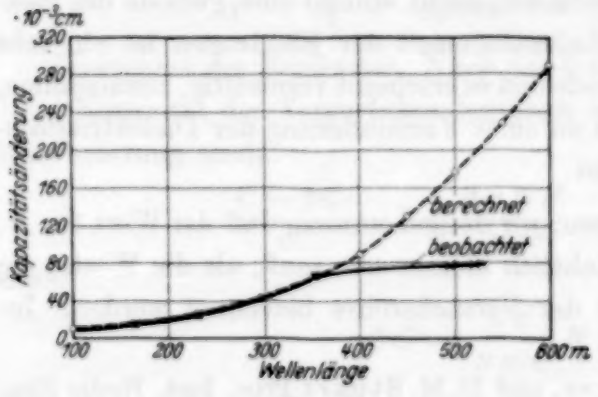


Fig. 5.

Unter Verwendung dieser Formel für α wurde eine theoretische Kurve zusammen mit der experimentellen ge-

zeichnet, die Fig. 5 zeigt. Man sieht, daß die beiden Kurven für kleinere Wellenlängen zusammenfallen, für höhere Wellenlängen aber beträchtlich voneinander abweichen. Zur Klärung dieser Abweichung sind weitere Untersuchungen im Gange, die später veröffentlicht werden sollen.

Schlußfolgerungen. Die Veränderung der Dielektrizitätskonstante des Raumes mit der Elektronenkonzentration und der Wellenlänge der aufgezwungenen Welle wurde untersucht. Es wurde gezeigt, daß (1) die Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Konzentration abnimmt, und (2) sie auch mit zunehmender Wellenlänge abnimmt.

Eine Dielektrizitätskonstante größer als Eins wurde nicht beobachtet, bei keiner Konzentration und keiner Wellenlänge. Diese Ergebnisse stimmen mit der Theorie überein.

Wir sind Herrn Prof. Kamta Prasad für den Entwurf des speziellen variablen Luftkondensators und für seine Leitung dieser Untersuchung dankbar.

Patna, Physics Laboratory, Science College, den 30. Oktober 1935.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Über die Dissoziationsprodukte des CN-Moleküls auf Grund der vorgeschlagenen Dissoziationsenergie CO = 6,9 Volt.

Von **R. Schmid** in Budapest.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Januar 1936.)

Auf Grund der (nach bandenspektroskopischen Daten vorgeschlagenen) Dissoziationsenergie des CO = 6,9 Volt, läßt sich der experimentelle Wert der Verdampfungswärme des festen Kohlenstoffs von 177 kcal. dem Vorgang $C_{fest} \rightarrow C\,(^5S)$ zuordnen, wodurch auf eine Dissoziationsenergie des CN-Grundzustandes in $C\,(^5S) + N\,(^4S)$ Atome von etwa 8,15 Volt geschlossen wird. Die berechnete Lage des Dissoziationszustandes $C\,(^3P) + N\,(^2P)$ — der wegen verschiedener Gründe als Dissoziationsprodukt der zwei angeregten Zustände von CN angenommen wird — stimmt gut mit der extrapolierten Lage der Konvergenzstelle der oberen $^2\Sigma$-Schwingungsterme überein. Die Dissoziationszustände $C\,(^3P) + N\,(^4S)$ und $C\,(^3P) + N\,(^2D)$ werden für das Abbrechen der Schwingungstermenfolgen in den drei Bandentermen verantwortlich gemacht. Auch das Ergebnis der Elektronenstoßversuche an Dicyan läßt sich widerspruchsfrei auf Grund der vorgeschlagenen Deutung interpretieren.

In einer vorhergehenden Arbeit[1]) wurde über die Prädissoziation im CO bei 9,57 Volt berichtet und gezeigt, daß die einfachste Deutung dieser und noch mancher Abbruchsstellen in den Schwingungstermfolgen der CO-Banden 6,9 Volt für den Wert der Dissoziationsenergie des CO-Grundzustandes in $C\,(^3P) + O\,(^3P)$-Atome ergibt. Anschließend wird die Wärmetönung der Sublimation des festen Kohlenstoffs in ^3P-Atome zu etwa 73 kcal, in ^5S-Atome zu etwa 173 kcal berechnet, welch letzterer Wert ziemlich gut mit den experimentell erhaltenen 177 kcal übereinstimmt. In einer zweiten Arbeit[2]) wurde dargelegt, daß die Ergebnisse der Elektronenstoßversuche an CO auf Grund der Annahme $D\,(CO) = 6{,}9$ Volt sich zwanglos deuten lassen und ferner, daß die berechneten Zahlenwerte für die Energien der C—C- und H—C-Bindungen — basiert eben auf der Annahme, daß der Sublimationsvorgang des festen Kohlenstoffs $C_{fest} + 177$ kcal $\rightarrow C\,(^5S)$ entspricht — sehr gut mit den Ergebnissen der thermochemischen Beobachtungen übereinstimmen. Es wurde dort noch bemerkt, daß dieselbe Annahme auf das Fixieren der Skale der Dissoziationsprodukte

[1]) R. Schmid u. L. Gerö, ZS. f. Phys., **99**, 281, 1936. — [2]) R. Schmid, ebenda **99**, 274, 1936.

von CN bei C (^5S) + N (^4S) = etwa 8,15 Volt führt. Denn die halbe Summe der folgenden Reaktionen liefert tatsächlich CN (Grundzustand) → C (^5S) + N (^4S) — 187 kcal (etwa 8,15 Volt):

1. Dissoziation des Dicyans, $C_2N_2 \rightarrow 2\,CN - 77 \pm 4$ kcal[1]), oder — 80 kcal (wenn man aus der von Mooney und Reid[2]) gefundenen photochemischen Dissoziationsgrenze: 154 kcal die Anregungsenergie der $^2\Sigma$—$^2\Sigma$-Cyanbanden: 74 kcal noch abzieht).

2. Verbrennung des Dicyans zu Kohlendioxyd und Stickstoff, $C_2N_2 + 2\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + N_2 + 251{,}4 \pm 1{,}2$ kcal[3]).

3. Dissoziation des Stickstoffmoleküls in ^4S-Atome mit 7,35 Volt = 170 kcal[4]).

4. Verbrennung von festem Kohlenstoff zu CO_2, die nach bekannten Angaben[5]) für $2\,C_{fest} + 2\,O_2 \rightarrow 2\,CO_2 + 190$ kcal liefert.

5. Die Verdampfung von festem Kohlenstoff, $C_{fest} + 177 \pm 2$ kcal → C_{dampf}[6]), die nach dem oben Gesagten in ^5S-Atome in der Gasphase vor sich gehen sollte.

Diese Deutung setzt also vierwertigen Kohlenstoff als Aufbaumaterial des Cyanmeloküls voraus, dem chemischen Standpunkte entsprechend, der ursprünglich in der Heitler-Herzbergschen Interpretation des Cyanspektrums[7]) vertreten wurde. Daß auch die Zahlenwerte der Bindungsenergien NC—CN und H—CN diese Annahme unterstützen, wurde schon in der vorhergehenden Arbeit von Schmid betont.

Zur Zeit der Fassung der Heitler-Herzbergschen Deutung waren die Wärmetönungen der Reaktionen 1. und 5., besonders aber die von 3., noch nicht festgesetzt; außerdem pflegte man den Abstand C (^5S) — C (^3P) nur sehr gröblich auf etwa 1,6 Volt abzuschätzen, während jetzt nach Bacher und Goudsmit[8]) mit 4,32 Volt gerechnet wird. Dazu kamen noch Bedenken theoretischer Natur: Teils war es unwahrscheinlich, daß der CN-Grundzustand aus angeregten C (^5S)-Atomen aufgebaut sein soll, während das aus zwei unangeregten Atomen, C (^3P) + N (^4S) gebildetes System etwa den angeregten CN-Zuständen entspräche, und ferner mag man die Kreuzung der zwei $^2\Sigma$-CN-Terme — die bei dieser Zuordnung

---

[1]) Thermisch, nach G. B. Kistiakowsky and H. Gershinowitz, Journ. Chem. Phys. **1**, 432, 1933. — [2]) R. B. Mooney u. H. G. Reid, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **52**, 152, 1932. — [3]) Nach McMorris u. R. M. Badger, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 1952, 1933. — [4]) G. Büttenbänder u. G. Herzberg, Ann. d. Phys. (5) **21**, 577, 1935. — [5]) Landolt-Börnstein, II. Erg.-Bd., S. 1501. — [6]) A. L. Marshall u. F. J. Norton, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 431, 1933. — [7]) W. Heitler u. G. Herzberg, ZS. f. Phys. **53**, 52, 1929. — [8]) R. F. Bacher u. S. Goudsmit, Phys. Rev. **46**, 948, 1934.

notwendigerweise eintritt — nicht gerne in Kauf nehmen, besonders, weil eben dieselbe Atomart N (^4S) die Konstituente von beiden sein sollte. In dieser Weise trat die Heitler-Herzbergsche Auffassung zugunsten der sogenannten Hund-Mullikenschen zurück und man nahm an, daß der $X\,^2\Sigma$-Grundzustand zusammen mit $A\,^2\Pi$ in C (^3P) + N (^4S) bei etwa 7 Volt, der $B\,^2\Sigma$-Zustand in C (^3P) + N (^2D) bei etwa 9,4 Volt dissoziiere[1]).

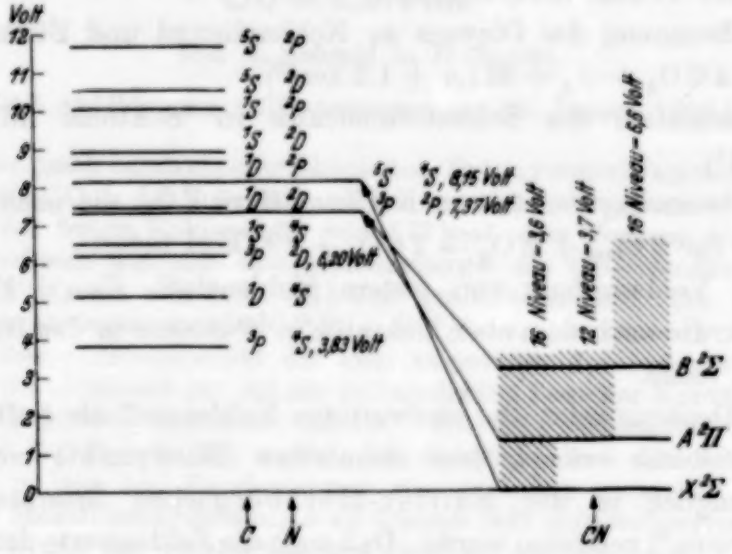


Fig. 1.

Vorliegende Arbeit versucht es zu zeigen, daß die aus der Deutung von den 177 kcal als Verdampfungswärme zu ^5S-Atome zwangsläufig abgeleitete Folgerung: CN ($X\,^2\Sigma$) + 8,15 Volt → C (^5S) + N (^4S) mit verschiedenen Erfahrungstatsachen gut verträglich sei und daß auch die theoretischen Besorgnisse bei der hier vorgeschlagenen Interpretierung sich erheblich mildern lassen.

Fig. 1 stellt die Lagen der verschiedenen Dissoziationsprodukte des CN, lokalisiert mit C (^5S) + N (^4S) = 8,15 Volt dar[2]).

Die Elektronkonfiguration von ^5S ist $2\,s\,2\,p^3$, die von ^4S dagegen $2\,s^2\,2\,p^3$, also um ein s-Elektron mehr. Wir leiten daraus mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ein resultierendes σ-Elektron ab, das hauptsächlich zu einem $^2\Sigma$-Term Anlaß geben kann. Wir folgern daraus, daß in $^5S + {}^4S$ eben nur der Grund-$X\,^2\Sigma$-Term dissoziiert. Gegen den Einwand, daß dieser aus angeregten C-Atomen aufgebaut sei, weisen wir auf den Umstand

[1]) R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. **4**, 3, 1932 (Fig. 47). — [2]) Betreffs der Zahlenwerte siehe teils Bacher und Goudsmit's Buch: Atomic Energy States, teils Jevons's Buch: Band spectra of diatomic Molecules.

hin, daß der CN-Grundterm kein eigentlicher Grundzustand sei, denn die CN-Radikale sind nicht beständig, sie vereinigen sich zu $(CN)_2$-Molekülen usw., oder, wie man es chemisch zu sagen pflegt, CN weist noch eine nichtgesättigte Valenz auf. (Auch NO hat eine nichtabgesättigte Valenz, ist aber beständig im Grundzustand; jedenfalls ist dieser ein $^2\Pi$-Term, bei einem $^2\Sigma$ würde die Beständigkeit wohl schwerer vorstellbar.) Durch die Verbindungsenergie der zwei CN-Radikale von etwa 3,4 Volt (= 80 kcal) erscheint die beanstandete Anregung des C (^5S)-Terms etwas gemildert.

Da wir schon eine C-Quintett- + N-Quartettkombination als besonders fähig für die CN-Molekelbildung erklärten, scheint es logisch zu sein, für die angeregten, aber stabilen CN-Terme auch Triplett- + Dublettkombinationen in Betracht kommen zu lassen. Man wählt zur Analogie von $^5S + {}^4S$ etwa $^3P + {}^2P$. Die Konfigurationen sind: $2\,s^2\,2\,p^2$ und $2\,s^2\,2\,p^3$, also um ein p-Elektron mehr. Wir leiten daraus ein resultierendes Elektron ab, das zu $^2\Sigma$- und $^2\Pi$-Zuständen Anlaß geben kann. Wir identifizieren mit diesen die tatsächlichen $B\,^2\Sigma$- und $A\,^2\Pi$-Terme und folgern, daß zwischen diesen Zuständen, die demselben Dissoziationszustand angehören, Übergänge sich nur mit etwas unterdrückter Wahrscheinlichkeit ausbilden können. In der Tat sind bisher keine $B\,^2\Sigma \longleftrightarrow A\,^2\Pi$-Banden beobachtet worden. Wegen C (^5S) — C (^3P) = 4,32 Volt und N (^4S) — N (^2P) = — 3,55 Volt ergibt sich für [C (^5S) + N (^4S)] — [C (^3P) + N (^2P) = 0,77 Volt, d. h. es muß eine Überschneidung der $X\,^2\Sigma$- und $B\,^2\Sigma$-Terme stattfinden. Da diese aber keine gemeinsame Konstituente besitzen und beide aus einem angeregten und einem unangeregten Atom aufgebaut sind, scheint auch hier das Bedenken wesentlich gemildert zu sein.

Es erhebt sich nun die Frage, in wieweit die angegebenen Lagen der Dissoziationszustände den Konvergenzstellen der Schwingungsterme der CN-Banden entsprechen. Betreffs $X\,^2\Sigma$ und $A\,^2\Pi$ kann nur soviel gesagt werden, daß diese Lagen wohl mit dem Verlaufe der entsprechenden Schwingungsterme verträglich seien, denn ein Vergleich mit N_2 zeigt, daß, wenn für letzteres Molekül (mit den Schwingungskonstanten am $X\,^1\Sigma$-Grundzustand $\omega_e = 2360\,\mathrm{cm}^{-1}$, $\omega_e x_e = 14{,}4\,\mathrm{cm}^{-1}$) die Dissoziationsenergie 7,35 Volt zulässig sei, dann für CN ($X\,^2\Sigma$) mit $\omega_e = 2069\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $\omega_e x_e = 13{,}2\,\mathrm{cm}^{-1}$ die 8,15 Volt bzw. für $A\,^2\Pi$ mit $\omega_e = 1789\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $\omega_e x_e = 12{,}9\,\mathrm{cm}^{-1}$ die etwa 6 Volt (= Lage von C (^3P) + N (^2P) bei 7,37 Volt minus Anregungsenergie der roten Cyanbanden, 1,34 Volt) nicht weniger zulässig sind. Da die sukzessiven Abstände der Schwingungsterme und auch die Rotationskonstanten sowohl für $X\,^2\Sigma$, als auch für $A\,^2\Pi$ sehr nahe linear mit der Schwingungsquantenzahl verlaufen, kann

bei der Länge der anzuwendenden Extrapolation — auf Grund der Auseinandersetzungen von A. E. Hylleraas[1]) betreffs N_2 — nichts näheres über die genaue Lage der Konvergenzstelle gesagt werden. Günstiger liegen die Verhältnisse im Falle des $B\,^2\Sigma$-Zustandes, wo die Schwingungsterme schon schneller als linear konvergieren[2]) und auch die Extrapolationslänge erheblich kürzer ist. Unter diesen Umständen erscheint auch das Rydbergsche Extrapolationsverfahren[3]) erfolgversprechend zu sein.

Danach trägt man die Quadrate der Differenzen von zwei sukzessiven Schwingungstermen $G(v)$ als Funktion der Schwingungsquantenzahl v auf. Stellt es sich heraus, daß die $[\Delta G(v)]^2 = [G(v+1) - G(v)]^2$-Werte linear mit v verlaufen — was meistens der Fall sein wird, wenn die $\Delta G(v)$-Werte selbst schneller als linear mit v konvergieren —, so mag mit einer gewissen Sicherheit auf ein v_{max} geschlossen werden, wo nämlich die $[\Delta G(v)]^2$-Gerade die v-Achse schneidet, $\Delta G(v)$ also verschwindet. Im Falle einer tatsächlichen Linearität berechnet sich die Dissoziationsenergie zu $D = {}^2/_3 \cdot v_{max} \cdot \Delta G(0)$, wo für $G(0)$ der Abstand zwischen dem nullten und ersten Schwingungsniveau einzusetzen ist. Fig. 2 veranschaulicht, das Verfahren für $B\,^2\Sigma$. Die Zahlenwerte sind aus einer Arbeit von Jenkins, Mulliken und Roots[4]) entnommen worden. In der Tat verläuft die $[\Delta G(v)]^2$-Kurve mit großer Näherung linear. Man extrapoliert etwa $v_{max} = 23{,}5$. Mit $\Delta G(0) = 2124\ \text{cm}^{-1} = 0{,}264$ Volt ergibt sich $D(B\,^2\Sigma) = 4{,}24$ Volt; nach Addition der Anregungsenergie $B\,^2\Sigma - X\,^2\Sigma = 3{,}18$ Volt bekommen wir für die extrapolierte Lage von C (^3P) + (N (^2P) etwa 7,42 Volt, in merkwürdig guter Übereinstimmung mit 7,37 Volt in der Fig. 1.

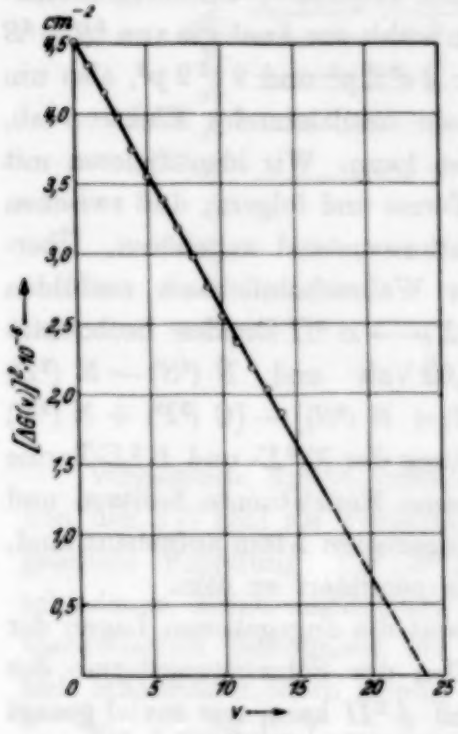


Fig. 2.

Von den zahlreichen Atomtermkombinationen der Fig. 1 konnten wir bis jetzt nur zweien, nämlich C (^5S) + N (^4S) und C (P^3) + N (^2P)

[1]) A. E. Hylleraas, ZS. f. Phys. **96**, 661, 1935. — [2]) F. A. Jenkins, Phys. Rev. **31**, 539, 1928 (Fig. 3). — [3]) R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 376, 1932. — [4]) F. A. Jenkins, R. S. Mulliken, Y. K. Roots, Phys. Rev. **39**, 16, 1932.

eine Rolle in der Ausbildung der CN-Banden zuordnen. Man dürfte sich eigentlich nicht ohne weiteres über die vielen übriggebliebenen Terme hinwegsetzen, zumal eben die tiefsten dazwischen sind. Daß Singulett- + Quartettkombinationen belanglos seien, könnte noch angenommen werden, aber der Grundterm: C (^3P) + N (^4S) und C (^3P) + N (^2D) — wenn auch „repulsiver" nach unserer Auffassung als die molekelbildenden $^5S + {}^4S$- bzw. $^3P + {}^2P$-Terme — sollten sich doch irgendwie bemerkbar machen. — In der vorhergehenden Arbeit von Schmid und Gerö wurde eine Reihe von Beispielen aus den CO-Banden aufgezählt, die das Mitwirken von verschiedenen, auch „repulsiven" Termen im Zustandekommen der Abbruchsstellen in den Schwingungstermfolgen zu beweisen scheinen. Daher glauben wir, daß es nicht nur Zufall sei, daß von den $X\,^2\Sigma$-Schwingungstermen nur 16 (d. h. von $v = 0$ bis $v = 15$) und von den $A\,^2\Pi$-Schwingungsniveaus nur 12 ($v = 0$ bis $v = 11$) beobachtet worden sind. Wie Fig. 1 zeigt, befinden sich diese Abbruchsstellen fast in der Höhe von C (^3P) + N (^4S). Dasselbe mag vielleicht auch für C (^3P) + N (^2D) bzw. für die Abbruchsstelle der $B\,^2\Sigma$-Schwingungsstufen mit $v = 15$ der Fall sein. Man könnte vielleicht das qualitative Verhalten der Potentialkurven der CN-Molekülterme etwa nach Art der Fig. 3 annehmen, mit der ausgesprochenen Bemerkung, daß die (gestrichelten) Kurven der „repulsiven" Zustände gänzlich aufs Geratewohl gezeichnet wurden, abgesehen davon, daß sie die (den Abbruchsstellen entsprechenden) Überschneidungen ordinatenmaßstabgerecht erleiden[1]).

Die Elektronenstoßversuche am Dicyan[2]) lassen C^+-Ionen — die nach dem Schema: $C_2N_2 \rightarrow C^+ + N + CN$ gebildet werden sollen — bei 22,5 Volt beobachten. Da für die Dissoziation von C_2N_2 in 2 CN etwa 3,4 Volt nötig sind und die erste Ionisierungsspannung des Kohlenstoffs 11,2 Volt beträgt, könnte man daraus für die Dissoziation von CN in C + N etwa 22,5 — (3,4 + 11,2) = 7,9 Volt ableiten. Unter Berücksichtigung der üblichen Genauigkeit von Stoßversuchen scheint dieser Wert mit den Lagen der ausgezogenen Asymptoten der Fig. 3 in gutem Einklang zu stehen. Geht man wiederum von dem hier vorgeschlagenen Schema der CN-Terme aus, so mag die Bildung von C^+ (^2P)-Ionen bei 3,4 + 7,4 + 11,2 = 22,0 Volt, die von C^+ (^4P)-Ionen — da man den Abstand C^+ (^4P) — C (^5S) an Hand der Fig. 1 der vorhergehenden Arbeit von Schmid zu etwa 12,2 Volt

[1]) Teil $r = 1{,}2$ bis 2,2 Å der $B\,^2\Sigma$-Kurve ist leider ganz falsch ausgefallen: die Überschneidung mit C (^3P) + N (^2D) soll naturgemäß bei $r < 1{,}7$ Å und nicht wie angegeben, bei 2,1 Å stattfinden. — [2]) K. E. Dorsch u. H. Kallmann, ZS. f. Phys. **60**, 736, 1930.

abschätzen könnte — bei 3,4 + 8,1 + 12,2 = 23,7 Volt angenommen werden. Daß der experimentell gefundene Wert = 22,5 Volt etwas höher als die berechnete Lage von C^+ (^2P) = 22,0 Volt ausfällt, ist im Einklang mit allgemeinen Erfahrungen bei Stoßversuchen und weist darauf hin,

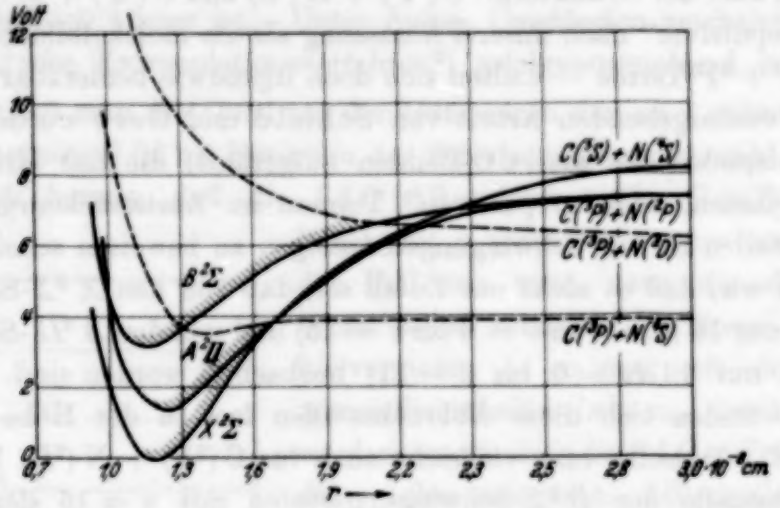


Fig. 3. $B\,^2\Sigma$-Kurve und Abszissenmaßstab falsch, siehe Bemerkung im Text.

daß die Dissoziation während des Elektronenstoßes im $X\,^2\Sigma$-Grundzustand beginnend, nach Passieren des Überschneidungsgebietes von $A\,^2\Pi$ und $X\,^2\Sigma$, in C (^3P) + N (^2P), d. h. letzten Endes in C^+ (^2P) ausklingt.

Vorliegende Untersuchung ist im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften — das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi Gesellschaft verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht — ausgeführt worden.

Die Anwendung der Arkadiewschen Methode der Eliminierung der Hautwirkung zur Untersuchung der dynamischen Magnetisierungskurven.

Von **O. Veletzkaia** in Moskau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1936.)

Es werden die Kurven der magnetischen Permeabilität bei Schall- und Radiofrequenzen betrachtet und analysiert. Die Analyse der Kurven hat gezeigt, daß die Erscheinung der Hautwirkung von dem Auftreten der magnetischen Viskosität begleitet zu sein scheint. Die von der Hautwirkung befreiten Versuchskurven der Permeabilität und der Verluste stimmen bei schwachen Feldstärken mit den entsprechenden Kurven der Theorie der magnetischen Viskosität überein.

Seinerzeit hatte ich die Viskositätsbanden der magnetischen Spektren des Eisenbleches analysiert. Diese Analyse betraf die Kurven des Permeabilitätsabfalls bei kleinen Frequenzen, bei welchen die Hautwirkung noch nicht auftritt.

In der vorliegenden Arbeit wird die Untersuchung der Kurven der dynamischen magnetischen Permeabilität fortgesetzt und erweitert: wir analysieren hier Kurven, die gleichzeitig durch die Viskosität sowie durch die Hautwirkung beeinflußt sind. In der Untersuchung von Hermann[1]) werden die Kurven für den Frequenzgang der Permeabilität bei den magnetischen Feldstärken von 0 und 3,5 mØ angeführt. Diese Kurven sind in Fig. 1 wiedergegeben. Der erste Abfall der Permeabilität, der bei geringen Frequenzen stattfindet, fällt mit den Kurven der magnetischen Viskosität zusammen, wie das von mir bereits beschrieben wurde[2]). Zwecks Analyse der zweiten Stufe dieser Kurven bei größeren Frequenzen, die von Hermann dem Skineffekt zugeschrieben wird, prüfen wir diese Stufe mit den theoretischen Kurven von Arkadiew[3]), die für die Berechnung der Permeabilität und der Verluste im magnetischen Eisenblech bei willkürlicher Frequenz berechnet wurden. Für die Hermannschen Kurven wurde die „relative Halbdicke des Bleches" nach der Formel $x = \pi d \sqrt{\mu \sigma_m f}$ ermittelt. Hier bedeutet d die Dicke des untersuchten Eisenbleches, σ_m die elektrische Leitfähigkeit (in elektromagnetischen Einheiten) und μ den Wert bei gegebener Frequenz f der konservativen Permeabilität des Stoffes, welche infolge der Viskosität herabgesetzt ist.

---

[1]) P. C. Hermann, ZS. f. Phys. **84**, 565, 1933. — [2]) O. Veletzkaia, ebenda **96**, 173, 1935. — [3]) W. Arkadiew, Phys. ZS. d. Sowjetunion **3**, 1, 1933; El. Nachr.-Techn. **10**, 220, 1933; analoges Verfahren für Drähte, siehe ZS. f. Phys. **74**, 396, 1932.

Das von Hermann untersuchte Eisenblech war 0,3 mm dick; setzen wir seine spezifische elektrische Leitfähigkeit σ_m gleich dem größtmöglichen Wert von 10^{-4} CGS el.-magn. und den Grenzwert der konservativen Permeabilität m bei 3,5 mØ gleich 1545 und für 0 mØ gleich 1045, so erhalten wir für die Kurve bei 3,5 mØ

$$x^2 = 1{,}57 \cdot 0{,}0009 \cdot 1545 \cdot 10^{-4}\omega = 2{,}18 \cdot 10^{-4}\omega$$

und für die Kurve bei 0 mØ $x^2 = 1{,}48 \cdot 10^{-4}\omega$.

Nach der Ermittlung von x für die verschiedenen ω wurden die nach dem Arkadiewschen Diagramm[1]) $C_m = f(x, b)$ berechneten theoretischen

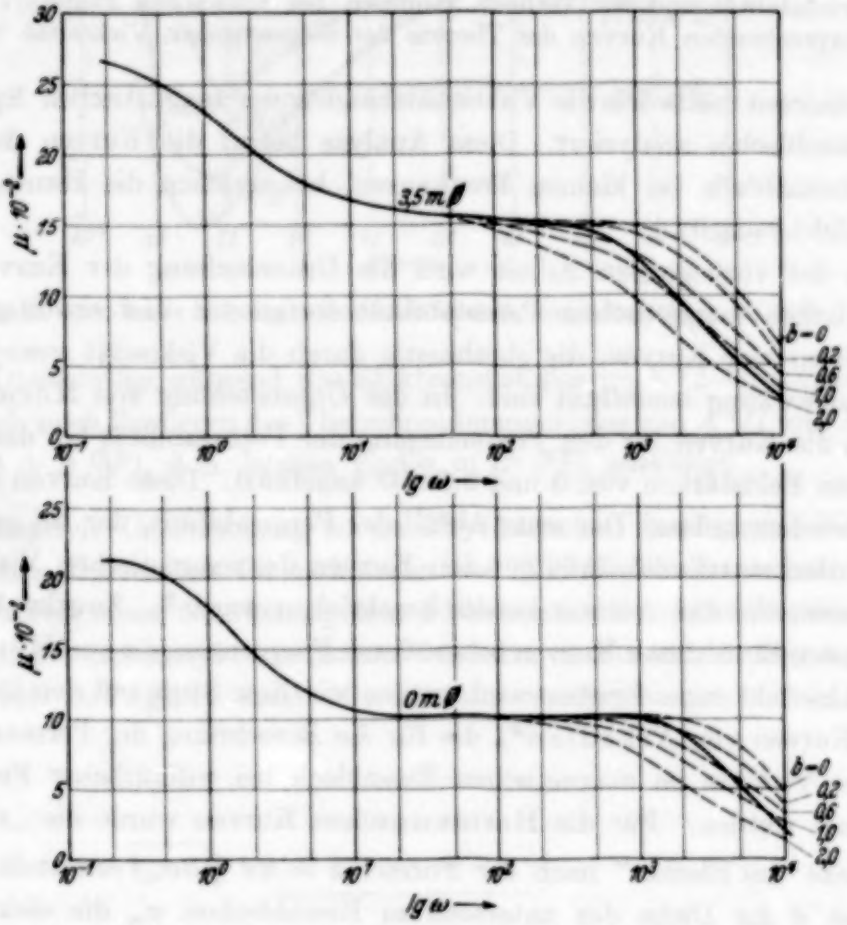


Fig. 1. Die Vergleichung der Kurven von Hermann mit den theoretischen Kurven μC_m der Hautwirkung.

Werte mC_m mit den Hermannschen Kurven verglichen. In Fig. 1 sind die Versuchskurven Hermanns durch ausgezogene, die Kurven von mC_m durch gestrichelte Linien dargestellt.

[1]) Siehe Fußnote 3, Seite 569.

Wie aus den Zeichnungen ersichtlich ist, schneiden sich die Versuchskurven mit den theoretischen Kurven. Sind die Versuchskurven fehlerfrei, so kann ihr rascher Abfall durch die bei großen Frequenzen wieder auftretende viskose Verminderung von m erklärt werden. Die Möglichkeit der alleinigen Veränderung des Wertes $b = \varrho'/\mu$ im Sinne einer Vergrößerung bis zu $b = 2$ wird als unwahrscheinlich ausgeschlossen. Der Analyse der Hermannschen Kurven wurde die Voraussetzung zugrunde gelegt, daß der zweite Abfall der Permeabilität durch zwei Ursachen, nämlich nicht nur durch die Hautwirkung, sondern auch durch die wieder auftretende viskose Verminderung von m verursacht wird. Durch Probieren wurden die Parameter m, m_1 und f_u für die neue viskose Verminderung ermittelt und aus der ersten Arkadiewschen Viskositätsformel[1])

$$\mu = m + m_1 \frac{1}{1 + \nu^2} \tag{1}$$

mit den neuen m und m_1 wurde der durch die Viskosität bedingte Abfall der Hermannschen Kurven berechnet; dabei ist $\nu = f/f_u = \omega/\omega_u$ (Tabelle 2). Zur Berechnung des durch die Hautwirkung hervorgerufenen Abfalls wurde

$$\varrho' = m_1 \frac{\nu}{1 + \nu^2}, \tag{2}$$

$b = \varrho'/\mu$ und $x = \pi d \sqrt{\mu \sigma_m f}$ bestimmt und aus dem Diagramm $C_m = f(x, b)$ die Koeffizienten C_m für die verschiedenen Werte von b ermittelt. Die Multiplikation der Koeffizienten C_m mit den zugehörigen Werten von μ ergab die Kurven $\mu_1 = \mu C_m$, die mit den Versuchskurven Hermanns gut übereinstimmen. In Fig. 2 sind die Versuchskurven Hermanns durch starke Linien, die berechneten Kurven der viskosen Abnahme der Permeabilität durch dünne Linien und die theoretischen resultierenden Werte des Permeabilitätsabfalls infolge der Hautwirkung und der Viskosität durch Kreise dargestellt.

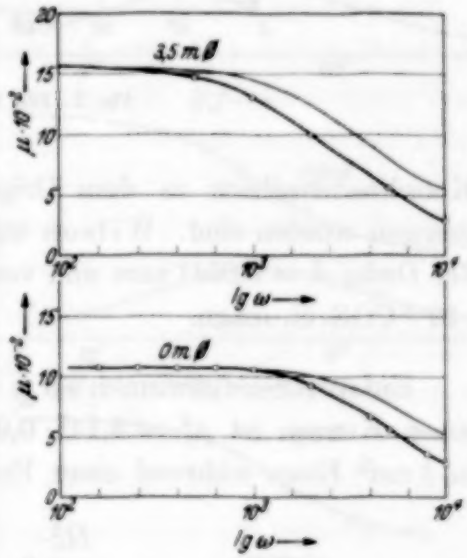


Fig. 2. Gemeinschaftliche Wirkung der Viskosität und des Skineffektes.

[1]) W. Arkadiew, ZS. f. Phys. **72**, 116, 1931.

Es bestand ferner die Möglichkeit, auch die Wilsonschen Kurven[1]) zu analysieren; sie sind in Fig. 3 wiedergegeben, wo p in Watt/cm³ die in Eisen absorbierte Energie darstellt. Es muß bemerkt werden, daß die

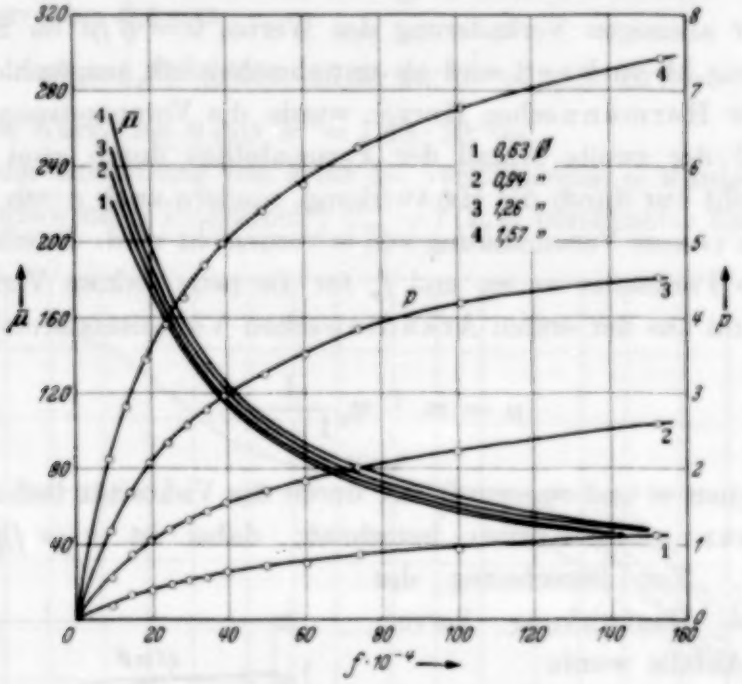


Fig. 3. Die Kurven von Wilson.

Koordinatenachsen in dem Originaldiagramm von Wilson nicht ausgezogen worden sind. Wilson untersuchte ein Toroid aus Eisenblech von der Dicke $d = 0{,}0541$ mm und von der spezifischen Leitfähigkeit $\sigma_m = 6{,}7 \cdot 10^{-5}$ CGS. el.-magn.

Entsprechend gewinnen wir $x = \pi d \sqrt{\mu \sigma_m f} = x_1 \sqrt{\mu}$. Für die Wilsonschen Kurven ist $x_1^2 = 3{,}14^2 \cdot 0{,}00541^2 \cdot 6{,}7 \cdot 10^{-5} \cdot f = 1{,}93 \cdot 10^{-8} \cdot f$. Die in 1 cm³ Eisen während einer Periode absorbierte Energie ist

$$\frac{H_0^2}{4} \mu_2 = \frac{p \cdot 10^7}{f} \text{ erg},$$

daher ist

$$\mu_2 = \frac{4\,p \cdot 10^7}{f \cdot H_0^2} \quad \text{und} \quad G_m = \mu_2 x_1^2 = 0{,}77 \frac{p}{H_0^2},$$

$$H_m = \mu x_1^2 \quad \text{und} \quad F_m = \sqrt{H_m^2 - G_m^2}.$$

[1]) Leon T. Wilson. Proc. Inst. Radio Engin. **9**, 56, 1921.

Nachdem die Werte $\bar{\mu}$ und p aus den Wilsonschen Kurven bestimmt sind, berechnen wir G_m und F_m und ermitteln x und b mit Hilfe des Diagramms von Arkadiew $G_m = f(F_m)$. Nach der Ermittlung von x und b berechnen wir $\mu = (x/x_1)^2$ und $\varrho' = \mu b$.

Ein Beispiel der Berechnung dieser Größen für $H_{\text{eff}} = 0{,}63$ Ø wird in Tabelle 1 mitgeteilt.

Da in dem Originaldiagramm von Wilson die Koordinatenachsen nicht ausgezogen sind, war die Ermittlung von $\bar{\mu}$ und p beschwerlich. Geringe Schwankungen in den Werten von $\bar{\mu}$ und p ergeben beträchtliche Differenzen in den Werten von μ und ϱ'. Die berechneten Werte μ und ϱ' werden in Fig. 4 infolge der ungenauen Bestimmung von $\bar{\mu}$ und p aus Fig. 3 in Form von Strichen dargestellt.

Aus Fig. 4 geht hervor, daß μ nach der Eliminierung der Hautwirkung wieder abfällt.

Sind die Versuchskurven fehlerfrei und μ und ϱ' von der Feldstärke nur schwach abhängig, so läßt sich die Abnahme von μ, wie auch im obigen Falle, durch die magnetische Viskosität erklären. Unter dieser Voraussetzung wurden die Kurven von μ und ϱ' vom Standpunkte der Viskositätshypothese der Analyse unterworfen. Nach der Ermittlung in der bekannten Weise der Parameter wurden μ und ϱ' aus (1) und (2) berechnet. Die so berechneten Kurven werden in Fig. 4 durch Linien dargestellt. Sie stimmen mit den Versuchswerten desto besser

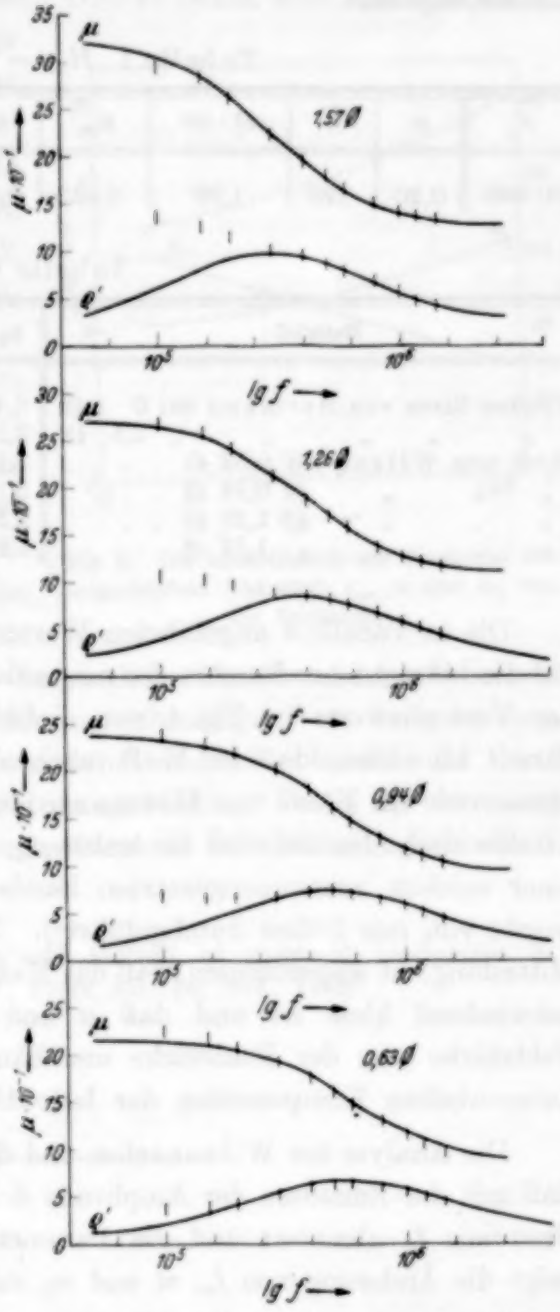


Fig. 4. Die Absorptionsbande im magnetischen Spektrum des Eisenblechs.

überein, je schwächer die Feldstärke ist, d. h. je weniger die Permeabilität von der Feldstärke abhängt. In der Tabelle 2 werden die unter den obigen Voraussetzungen gefundenen Konstanten der magnetischen Viskosität zusammengefaßt.

Tabelle 1. $H_{\text{eff}} = 0{,}63$ Ø.

f	p	$\bar{\mu}$	$x_1^2 \cdot 10^3$	H_m	G_m	F_m	x	b	μ	ϱ'
100 000	0,20	220	1,93	0,425	0,197	0,376	0,67	0,20	231	46

Tabelle 2.

Material	ω_u sec^{-1}	T_u sec	m_1	m	μ_∞
Weiches Eisen von Hermann bei 0 mØ	$6{,}4 \cdot 10^3$	$98 \cdot 10^{-5}$	738	308	1046
„ „ „ „ „ 3,5 Ø	$3{,}2 \cdot 10^3$	$196 \cdot 10^{-5}$	1085	460	1545
Blech von Wilson bei 0,63 Ø	$3{,}77 \cdot 10^6$	$17 \cdot 10^{-7}$	135	83	218
„ „ „ „ 0,94 Ø	$3{,}14 \cdot 10^6$	$20 \cdot 10^{-7}$	150	90	240
„ „ „ „ 1,26 Ø	$2{,}51 \cdot 10^6$	$25 \cdot 10^{-7}$	170	105	275
„ „ „ „ 1,57 Ø	$1{,}88 \cdot 10^6$	$33 \cdot 10^{-7}$	200	125	325

Die in Tabelle 2 angeführten Werte $\mu_\infty = m + m_1$ beziehen sich nur auf die betrachteten Banden des magnetischen Spektrums; die Abweichung der Versuchswerte in Fig. 4 von einfachen theoretischen Kurven kann darauf hinweisen, daß im Wilsonschen Eisen bei niedrigen Frequenzen ebenso wie im Eisen von Hermann noch andere Viskositätsbanden vorhanden sind. Darum wird die wahre μ_∞ etwas größer sein. Die Analyse einer solchen zusammengesetzten Bande in den Kurven von Hermann wurde von mir früher durchgeführt[1]). Hier, ebenso wie in der vorigen Mitteilung, ist angenommen, daß das Maß der statischen Hysteresis ϱ_0' verschwindend klein ist und daß μ und ϱ' bei gegebener Amplitude der Feldstärke von der Feldstärke unabhängig sind, d. h. daß die höheren harmonischen Komponenten der Induktion abwesend sind.

Die Analyse der Wilsonschen und der Hermannschen Kurven zeigt, daß mit der Zunahme der Amplitude der Feldstärke die charakteristische Frequenz f_u abnimmt und die Parameter m und m_1 zunehmen. Fig. 5 zeigt die Änderung von f_u, m und m_1 mit der Feldstärke.

Somit vermögen die Formeln der magnetischen Viskosität und der Hautwirkung den Gang der von Hermann und Wilson gewonnenen Versuchskurven der dynamischen Permeabilität bei schwachen Feldstärken

[1]) O. Veletzkaia, ZS. f. Phys. **96**, 173, 1935.

befriedigend darzustellen. In der ersten Permeabilitätsstufe von Hermann haben wir ein Auftreten der Viskosität ohne Hautwirkung. In den untersuchten dynamischen Kurven wurde bisher kein Fall der reinen Hautwirkung ohne Viskosität angetroffen. Dies zu finden wäre aber sehr wichtig, da das zur Beleuchtung der Frage dienen könnte. Bisher gibt es sogar in den einfachsten Fällen der Berechnung der Wirbelstromverluste eine Diskrepanz mit dem Versuch, die man manchmal auf 100% schätzt[1]). Solange diese Erscheinungen nicht vollkommen erklärt sind, werden die hier entwickelten Gesetzmäßigkeiten nur den Wert von empirischen Formeln haben, obgleich sie die Erscheinungen ziemlich genau ausdrücken können. Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob die gefundene Viskosität nicht eine scheinbare ist und ob die wirkliche Ursache nicht z. B. in grober Kristallstruktur, insbesondere in der ungleichmäßigen Verteilung der magnetischen Eigenschaften in der Dicke des Eisenbleches beruht. In der Tat kann laut der Theorie des elektromagnetischen Feldes in ferromagnetischen Metallen[2]) die kristallinische Struktur auf elektromagnetische Vorgänge einen Einfluß haben.

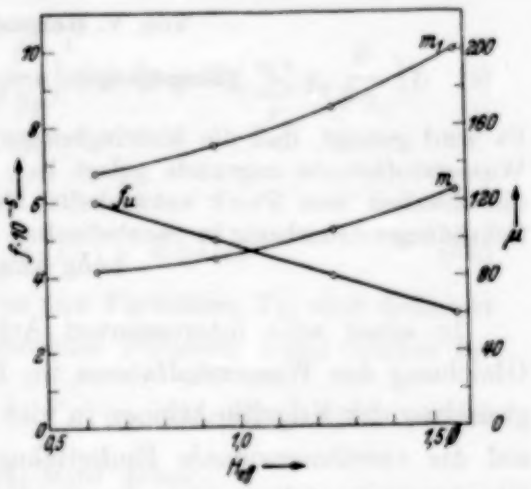


Fig. 5. Die Abhängigkeit der Parameter der magnetischen Viskosität f_μ, m und m_1 von der Feldstärke.

[1]) Th. Spooner, Properties and testing of magnetic materials. S. 26, N. J., 1927. — [2]) W. Arkadiew, Phys. ZS. **14**, 934, 1913.

Zur Theorie des Wasserstoffatoms.

Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von V. Fock.

Von **V. Bargmann** in Zürich.

(Eingegangen am 1. Februar 1936.)

Es wird gezeigt, daß die Matrixgleichungen, die Pauli seiner Behandlung des Wasserstoffatoms zugrunde gelegt hat, bei gruppentheoretischer Deutung auf die kürzlich von Fock entwickelte Methode führen. — Die Separation der Schrödinger-Gleichung in parabolischen Koordinaten wird in diesen Zusammenhang eingeordnet.

In einer sehr interessanten Arbeit[1]) führt Fock die Schrödinger-Gleichung des Wasserstoffatoms im Impulsraum zurück auf die Integralgleichung der Kugelfunktionen in vier Variablen, indem er den Impulsraum auf die vierdimensionale Einheitskugel stereographisch projiziert. Diese Überlegungen stehen nun, wie wir zeigen wollen, in engem Zusammenhang mit der Behandlung des Wasserstoffatoms nach der Matrizenrechnung durch Pauli[2]); die gruppentheoretische Deutung der von Pauli abgeleiteten Beziehungen führt zwangsläufig zu der Fockschen Methode.

1. Wir beginnen mit einigen Vorbemerkungen über infinitesimale Transformationen. Gegeben seien n Variable y_ϱ. Unterwirft man sie einer infinitesimalen Transformation

$$\delta y_\varrho = -\varepsilon \cdot \alpha_\varrho (y), \qquad (\varrho = 1, \ldots, n),$$

so erleidet eine Funktion $f(y)$ die Transformation

$$\delta f = f(y - \delta y) - f(y) = \varepsilon\, T f$$

mit

$$T f = \sum_\varrho \alpha_\varrho (y) \frac{\partial f}{\partial y_\varrho}. \tag{1}$$

Eine *infinitesimale Drehung*, d. h. eine lineare Transformation, die $R^2 = \sum_\varrho y_\varrho^2$ ungeändert läßt, kann stets linear aus den folgenden zusammengesetzt werden:

$$D_{\varrho\sigma} f = y_\varrho \frac{\partial f}{\partial y_\sigma} - y_\sigma \frac{\partial f}{\partial y_\varrho}. \tag{2}$$

---

[1]) V. Fock, ZS. f. Phys. **98**, 145, 1935. — [2]) W. Pauli, ebenda **36**, 336, 1926.

Es gelten die Vertauschungsregeln[1])

$$D_{\lambda\mu}D_{\varrho\sigma} - D_{\varrho\sigma}D_{\lambda\mu} = \delta_{\lambda\sigma}D_{\mu\varrho} + \delta_{\mu\varrho}D_{\lambda\sigma} - \delta_{\lambda\varrho}D_{\mu\sigma} - \delta_{\mu\sigma}D_{\lambda\varrho}. \quad (3)$$

Mit

$$D^2 = \tfrac{1}{2}\sum_{\varrho,\sigma} D_{\varrho\sigma}^2$$

wird

$$R^2\,\Delta f \equiv R^2\sum_{\varrho}\frac{\partial^2 f}{\partial y_\varrho^2} = D^2 f + \Big(\sum_{\varrho} y_\varrho\frac{\partial}{\partial y_\varrho}\Big)^2 f + (n-2)\Big(\sum_{\varrho} y_\varrho\frac{\partial}{\partial y_\varrho}\Big) f. \quad (4)$$

Für $n = 4$ folgt insbesondere aus (3)[2])

$$D_{4k}D_{4l} - D_{4l}D_{4k} = -D_{kl}, \quad (5a)$$

$$D_{ik}D_{4l} - D_{4l}D_{ik} = \delta_{kl}D_{4i} - \delta_{il}D_{4k}. \quad (5b)$$

Die *Kugelfunktionen k-ter Ordnung in vier Variablen*, Y_k, sind definiert durch $P_k = R^k \cdot Y_k$, wobei P_k ein *homogenes Polynom* k-ten Grades bezeichnet — es ist also $\sum_{\varrho} y_\varrho \frac{\partial P_k}{\partial y_\varrho} = k \cdot P_k$ —, das der Laplaceschen Gleichung $\Delta P_k = 0$ genügt. Wegen (4) wird daher

$$D^2 P_k + k(k+2) P_k = 0$$

und

$$D^2 Y_k + k(k+2) Y_k = 0. \quad (6)$$

2. Paulis Behandlung des Wasserstoffatoms beruht darauf, daß für die Hamiltonsche Funktion

$$H = \frac{p^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r} \quad (7)$$

neben den Drehimpulsen M_{23}, M_{31}, M_{12} ($M_{kl} = x_k p_l - x_l p_k$) noch drei weitere Integrale A_1, A_2, A_3 angegeben werden können[3]), nämlich

$$\mathfrak{A} = \frac{b}{2}\{(\mathfrak{M}\times\mathfrak{p}) - (\mathfrak{p}\times\mathfrak{M})\} + \frac{\mathfrak{r}}{r} \quad \Big(\frac{1}{b} = Ze^2\mu\Big)$$

oder

$$A_k = b\{p_k(\mathfrak{p}\mathfrak{r}) + i\hbar\, p_k - p^2 x_k\} + \frac{x_k}{r}, \quad (8)$$

$$= b\{p_k(\mathfrak{p}\mathfrak{r}) + 2i\hbar\, p_k - \frac{p^2}{2}x_k - x_k(\mu H)\}, \quad (8a)$$

$$= b\{(\mathfrak{r}\mathfrak{p})\,p_k - i\hbar\, p_k - x_k\frac{p^2}{2} - x_k(\mu H)\}. \quad (8b)$$

---

[1]) Vgl. W. Pauli, Handb. d. Phys. Bd. XXIV/1, S. 180. Berlin 1933. — [2]) Im folgenden laufen die griechischen Indizes stets von 1 bis 4, die lateinischen von 1 bis 3. — [3]) Vgl. neben der zitierten Arbeit von Pauli (insbesondere S. 351) die Darstellung bei M. Born u. P. Jordan, Elementare Quantenmechanik, § 35. Berlin 1930.

Die Operatoren A_k genügen folgenden Gleichungen[1]):

$$[A_k, H] = 0,$$

$$[A_k, A_l] = 2\, M_{kl} \cdot \mu\, b^2\, H, \tag{9a}$$

$$[M_{ik}, A_l] = \delta_{kl} A_i - \delta_{il} A_k, \tag{9b}$$

$$\mathfrak{A}^2 - 1 = 2\, b^2\, \mu\, (\mathfrak{M}^2 + \hbar^2) \cdot H. \tag{10}$$

Bei geeigneter Zuordnung stimmen (9a), (9b) mit (5a), (5b) fast überein. Um nun $A_k \psi$ auf die übliche Form einer infinitesimalen Transformation zu bringen, die nur *erste* Ableitungen enthält, setzen wir ψ als eine Funktion im Impulsraum an — es ist ja $x_k = i\hbar \dfrac{\partial}{\partial p_k}$ — und betrachten nur die Gesamtheit der Eigenfunktionen von H zu einem festen Eigenwert E, so daß in (8a) H durch die Zahl E ersetzt werden kann.

Sei zunächst $E < 0$. Wir definieren zwei in den Indizes ϱ, σ antisymmetrische Systeme von Operatoren $U_{\varrho\sigma}$ und $V_{\varrho\sigma}$ in folgender Weise:

$$U_{kl} f = V_{kl} f = \frac{i}{\hbar} M_{kl} f = p_k \frac{\partial f}{\partial p_l} - p_l \frac{\partial f}{\partial p_k}. \tag{11}$$

$$V_{4k} f = -V_{k4} f = U_{4k} f + 2 \frac{p_k}{p_0} f = \frac{-i}{b\, p_0 \hbar} \cdot A_k f \tag{12a}$$

mit

$$p_0 = \sqrt{-2E\mu}, \tag{12b}$$

also

$$U_{4k} f = -U_{k4} f = \sum_l \left\{ \frac{p_k p_l}{p_0} + \delta_{kl} \frac{p_0^2 - p^2}{2 p_0} \right\} \frac{\partial f}{\partial p_l}. \tag{12c}$$

Sowohl $U_{\varrho\sigma}$ als $V_{\varrho\sigma}$ erfüllen (3) bzw. (5). Aus (11) und (12) folgt

$$V_{\varrho\sigma}(f \cdot g) = g \cdot (U_{\varrho\sigma} f) + f \cdot (V_{\varrho\sigma} g). \tag{13}$$

Ist insbesondere g Lösung der Gleichungen

$$V_{\varrho\sigma} g = 0, \tag{14}$$

so wird

$$V_{\varrho\sigma} \psi = g \cdot U_{\varrho\sigma}\left(\frac{1}{g} \cdot \psi\right). \tag{15}$$

Durch (14) ist g, bis auf einen konstanten Faktor, eindeutig zu $g = (p_0^2 + p^2)^{-2}$ bestimmt[2]). Wir setzen daher allgemein

$$\Phi = C \cdot (p_0^2 + p^2)^2 \cdot \psi, \tag{15a}$$

---

[1]) Es ist $[A, B] = \dfrac{i}{\hbar}(AB - BA)$. — [2]) Der Kürze halber lassen wir die meisten Zwischenrechnungen fort.

so daß

$$V_{\varrho\sigma}\,\psi = \frac{1}{C\cdot(p_0^2+p^2)^2}\,U_{\varrho\sigma}\,\Phi \tag{15b}$$

gilt[1]). Die rechte Seite von (15b) ist dann in den Ableitungen *homogen* und hat somit, gemäß (1), die normale Gestalt einer infinitesimalen Transformation.

Es bleibt nur noch übrig, solche Variablen ξ_ϱ ($\varrho = 1, \ldots, 4$) als Funktionen der p_k zu finden, die unter dem Einfluß von $U_{\varrho\sigma}$ eine infinitesimale Drehung ausführen, so daß für alle Funktionen Φ nach (2) die Beziehungen

$$U_{\varrho\sigma}\,\Phi = \xi_\varrho\frac{\partial\Phi}{\partial\xi_\sigma} - \xi_\sigma\frac{\partial\Phi}{\partial\xi_\varrho} = D_{\varrho\sigma}\,\Phi \tag{16}$$

erfüllt sind. Wegen $\dfrac{\partial\Phi}{\partial p_k} = \sum\limits_{\varrho=1}^{4}\dfrac{\partial\Phi}{\partial\xi_\varrho}\dfrac{\partial\xi_\varrho}{\partial p_k}$ erhält man aus (16) ein System von Differentialgleichungen, aus dem sich die ξ_ϱ, bis auf einen gemeinsamen konstanten Faktor, eindeutig ergeben als[2])

$$\xi_k = \frac{2\,p_0\,p_k}{p_0^2+p^2}\,; \qquad \xi_4 = \frac{p_0^2-p^2}{p_0^2+p^2}\,. \tag{17}$$

Die Gleichung (10) ist dann äquivalent mit der *Differentialgleichung* (6) *für die Kugelfunktionen in vier Variablen*; denn mit Berücksichtigung von (11), (12), (15) und (16) folgt aus (10)

$$\tfrac{1}{2}\sum_{\varrho\sigma} V_{\varrho\sigma}^2\,\psi = \left(1-\left(\frac{1}{\hbar\,b\,p_0}\right)^2\right)\psi = \lambda\cdot\psi$$

oder

$$\tfrac{1}{2}\sum_{\varrho\sigma} U_{\varrho\sigma}^2\,\Phi = D^2\,\Phi = \lambda\cdot\Phi. \tag{18}$$

Nach (6) hat man also $\lambda = 1-(k+1)^2$, mit $k = 0, 1, \ldots$, oder

$$E = -\frac{p_0^2}{2\mu} = -\frac{Z^2\,e^4\,\mu}{2\,n^2\,\hbar^2} \qquad (n = k+1). \tag{18a}$$

Damit haben wir die Ergebnisse von Fock wiedergefunden[3]).

---

[1]) Nach Fock [siehe Gleichung (7) seiner Arbeit] setzen wir $C = \dfrac{\pi}{\sqrt{8}}\,p_0^{-5/2}$. — [2]) V. Fock, a. a. O., Gleichung (3). — [3]) Daß (18) außer Y_k keine weiteren eindeutigen und regulären Lösungen besitzt, schließt man aus der Vollständigkeit der Kugelfunktionen.

Die vorstehenden Überlegungen lassen sich ungeändert auf das *kontinuierliche Spektrum* ($E > 0$) anwenden. Nur ist dabei zu beachten, daß dann [nach (12b)] p_0 und infolgedessen auch ξ_1, ξ_2, ξ_3 *rein imaginär* werden, und daß λ alle Werte zwischen 1 und ∞ annimmt. Für $p^2 = 2\mu E$ werden die ξ_ϱ unendlich, die Fälle $p^2 > 2\mu E$ und $p^2 < 2\mu E$ sind getrennt zu behandeln[1]).

Statt dessen kann man auch in (12) $|p_0| = \sqrt{2\mu E}$ einführen und mit *reellen* ξ_ϱ rechnen, muß aber die Operatoren $U_{\varrho\sigma}$ in Beziehung bringen zu den infinitesimalen Transformationen, die die quadratische Form $\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2 - \xi_4^2$ fest lassen, also zu den infinitesimalen Lorentz-Transformationen. Wir gehen hierauf nicht näher ein, da sich an den bisherigen Betrachtungen nichts Wesentliches ändern würde.

3. Eine wichtige Methode, die zusätzliche Entartung der Eigenwerte von H bzw. die Invarianz von H gegenüber den Transformationen A_k auszunutzen, ist bekanntlich die Separation der Schrödinger-Gleichung in *parabolischen Koordinaten*[2]). Mit

$$x_1 = \sqrt{\lambda_1 \lambda_2}\cos\varphi, \quad x_2 = \sqrt{\lambda_1 \lambda_2}\sin\varphi, \quad x_3 = \tfrac{1}{2}(\lambda_1 - \lambda_2) \tag{19}$$

ergibt sich für die Eigenfunktionen zum Eigenwert E

$$\left(S_1 + S_2 + \frac{1}{b\hbar^2}\right)\psi = 0,$$

wobei

$$S_j f = \frac{\partial}{\partial \lambda_j}\left(\lambda_j \frac{\partial f}{\partial \lambda_j}\right) + \frac{1}{4\lambda_j}\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi^2} + \frac{\mu E}{2\hbar^2}\lambda_j f \qquad (j = 1, 2). \tag{20}$$

Der Ansatz

$$\psi = e^{im\varphi} f_1(\lambda_1) \cdot f_2(\lambda_2) \tag{21}$$

führt auf

$$S_j f_j = a_j \cdot f_j; \qquad \frac{|m| + 1}{2} + \frac{\hbar}{p_0} a_j = -n_j \qquad (j = 1, 2), \tag{21a}$$

$$n = |m| + n_1 + n_2 + 1. \tag{21b}$$

Nach (19) und (20) findet man aus (8b) wegen $p_k = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x_k}$, wenn

---

[1]) A. a. O., S. 150. — [2]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **80**, 457, 1926. Vgl. auch H. Bethe, Handb. d. Phys. Bd. XXIV/1, S. 296.

wieder H durch E ersetzt wird,

$$A_3 f = b \hbar^2 (S_2 - S_1) f. \tag{22}$$

Für die Funktionen (21) wird daher

$$V_{43} \psi = i \frac{\hbar}{p_0} (S_1 - S_2) \psi = i (n_2 - n_1) \psi = i m' \psi \tag{22a}$$

und

$$V_{12} \psi = i m \psi, \tag{22b}$$

sie sind also zugleich Eigenfunktionen von V_{12} und V_{43}. Diese Tatsache erlaubt es, beispielsweise die zugehörigen Funktionen des Impulsraumes anzugeben.

Sei zunächst $E < 0$. Dann sind n_1 und n_2 nicht-negative ganze Zahlen. Statt der üblichen Polarkoordinaten führen wir die folgenden ein:

$$\xi_1 = \sin\alpha \cos\beta, \quad \xi_2 = \sin\alpha \sin\beta, \quad \xi_3 = \cos\alpha \sin\gamma, \quad \xi_4 = \cos\alpha \cos\gamma, \tag{23}$$

$$0 \leqq \alpha \leqq \frac{\pi}{2}; \qquad 0 \leqq \beta, \gamma < 2\pi.$$

Nach (16) und (23) ist $U_{12} \Phi = \dfrac{\partial \Phi}{\partial \beta}$, $U_{43} \Phi = \dfrac{\partial \Phi}{\partial \gamma}$. Aus (22) folgt deshalb

$$\Phi = e^{i m \beta} e^{i m' \gamma} f(\alpha).$$

Transformiert man den Operator D^2 auf die Koordinaten α, β, γ[1]), spaltet den Faktor $(\sin\alpha)^{|m|} (\cos\alpha)^{n_1 + n_2}$ ab und wählt $\mathrm{tg}^2\alpha$ als unabhängige Variable, so entsteht aus (18) eine *hypergeometrische Differentialgleichung*, und man erhält, vom Normierungsfaktor abgesehen,

$$\Phi = e^{i m \beta} e^{i (n_2 - n_1) \gamma} (\sin\alpha)^{|m|} (\cos\alpha)^{n_1 + n_2} F(-n_1, -n_2, |m| + 1, -\mathrm{tg}^2\alpha). \tag{24}$$[2])

Hier ist F ein Polynom vom Grade der kleineren der beiden Quantenzahlen n_1, n_2.

Im *kontinuierlichen Spektrum* ($E > 0$) sind n_1, n_2 komplex und ist n rein imaginär. Es können, bei imaginären ξ_k, *imaginäre* Winkel α und γ

---

[1]) Es ist

$$D^2 \Phi = \frac{1}{\sin\alpha \cos\alpha} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\sin\alpha \cos\alpha \frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} \right) + \frac{1}{\sin^2\alpha} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \beta^2} + \frac{1}{\cos^2\alpha} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \gamma^2}.$$

[2]) $F(a, b, c, x) = 1 + \dfrac{a \cdot b}{1 \cdot c} x + \dfrac{a(a+1) \cdot b(b+1)}{1 \cdot 2 \cdot c(c+1)} x^2 + \cdots$.

verwandt und in den ungeänderten Ausdruck (24) eingetragen werden, wobei sich F als *nicht abbrechende* hypergeometrische Reihe ergibt. Nimmt man dagegen die ξ_k, also auch α und γ, *reell* an, so sind die trigonometrischen Funktionen von α und γ durch die entsprechenden hyperbolischen zu ersetzen, insbesondere $\mathrm{tg}^2\alpha$ durch $-\mathrm{Tg}^2\alpha$.

Nachtrag bei der Korrektur. Herr Prof. Pauli hat mich freundlichst auf die Arbeit von L. Hulthén[1]) über die quantenmechanische Behandlung des Wasserstoffatoms aufmerksam gemacht; dort wird bereits (S. 22, Fußnote 2), auf Grund einer Bemerkung von O. Klein, auf die Äquivalenz der Paulischen Matrixgleichungen [(9a), (9b) der vorliegenden Arbeit] mit den Vertauschungsrelationen der infinitesimalen Lorentz-Gruppe hingewiesen.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) L. Hulthén, ZS. f. Phys. **86**, 21, 1933.

Die Fundamentalgleichung der allgemeinen Relativitätstheorie.

Von **J. Ghosh** in Calcutta.

(Eingegangen am 29. November 1935.)

Die Gravitationsgleichungen von Einstein

$$G_{pq} - \tfrac{1}{2} g_{pq} G = -8\pi T_{pq} \tag{1}$$

wurden von de Sitter durch Einführung einer willkürlichen Konstanten λ (der kosmologischen Konstante) modifiziert in der Form

$$G_{pq} - \tfrac{1}{2} g_{pq} (G - 2\lambda) = -8\pi T_{pq}. \tag{2}$$

Die Einführung dieser willkürlichen Konstanten wurde notwendig, um eine natürliche Krümmung der Raum-Zeit-Welt sicherzustellen. Es zeigt sich jedoch, daß diese spezielle Annahme nicht notwendig ist, weil die Gravitationsgleichungen in eine Form gebracht werden können, die keinerlei willkürliche Konstanten enthält, aber genau die de Sitterschen Lösungen liefert. In der Tat liefert die Gleichung

$$G_{pq} - \tfrac{1}{4} g_{pq} G = -8\pi T_{pq} \tag{3}$$

genau dieselben Lösungen wie (2) in den drei fundamentalen Fällen, nämlich für das Feld des leeren Raumes, für das Feld eines materiellen Teilchens und für das Feld eines Elektrons, sowie auch in einem allgemeineren Falle sphärischer Symmetrie[1]).

Jedoch ist die Gleichung (3) nicht allgemein gültig, weil die linke Seite nicht solenoidal ist[2]). Man kann der Schwierigkeit Herr werden, wenn man die Gleichung in die Form

$$G_{pq} - \tfrac{1}{4} g_{pq} G = -8\pi (T_{pq} - \tfrac{1}{4} g_{pq} T) \tag{4}$$

bringt, die sich direkt aus (1) ableiten läßt[3]), so daß die Gleichung (4) unter all den Umständen gilt, in denen (1) gilt. Es zeigt sich, daß Gleichung (4)

---

[1]) J. Ghosh, ZS. f. Phys. **85**, 511, 1933; **94**, 411, 1935; Nature 29, Juli 1933. — [2]) J. Ghosh, Nature 27, Juli 1935. — [3]) Vgl. z. B., L. Silberstein, Theory of Relativity, S. 422.

auch (2) ersetzen kann und die de Sittersche Konstante überflüssig macht; denn durch Zusammenziehen von (2) erhalten wir

$$-G + 4\lambda = -8\pi T. \tag{5}$$

Elimination von λ aus (2) und (5) führt auf (4)[1]).

Daher ist es klar, daß Gleichung (4) frei von den Einwendungen ist, denen (3) ausgesetzt war; sie ist symmetrischer in der Form als (1) oder (2); sie enthält keinerlei durch eine neue Hypothese eingeführte willkürliche Konstante; sie gilt für jedes Feld; und sie liefert genau die de Sitterschen Lösungen in den oben erwähnten Fundamentalfällen [weil in diesen Fällen die Gleichungen (3) und (4) identisch sind]. Aus diesen Gründen ist die Form (4) den Formen (1) oder (2) vorzuziehen.

Es ist jedoch zu beachten, daß, wenn man Gleichung (4) benutzt, die Wahl einer linearen Beziehung zwischen T und G von der Form der Gleichung (5) willkürlich bleibt.

Calcutta, Presidency College, 19. November 1935.

---

[1]) Dieser Schritt wurde dem Verfasser von Sir Arthur Eddington vorgeschlagen.

Über die Änderung der Magnetisierung von Nickel und Permalloy sowie von Nickel-Einkristallen bei hohen Feldern*).

Von **Gerd Gerloff** in München.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Januar 1936.)

Die Suszeptibilität von Nickel und von Permalloy erreicht bei Zimmertemperatur in Feldern von etwa 4000 Gauß einen konstanten Endwert, der sich bis zu 5500 Gauß um weniger als 6% seines Betrages ändert.

1. Versuchsanordnung für Messungen im Feld eines Elektromagneten.

Die Frage nach Existenz und Größe eines paramagnetischen (linearen) Anstieges der Magnetisierung oberhalb der technischen Sättigung ist bisher in zwei experimentellen Arbeiten verschieden beantwortet worden: Weiss[1]) mißt ballistisch die Magnetisierungskurve von Nickel und stellt zwischen 5000 und 20000 Gauß mit einer Genauigkeit der J-Messung von 0,1% einen linearen Anstieg der Kurve mit $\mathrm{d}J/\mathrm{d}H = 2 \cdot 10^{-4}$ fest.

Kapitza[2]) mißt nach seiner bekannten Methode bis zu Feldern von 300000 Gauß und findet zwischen etwa 50000 und 300000 Gauß bei seiner Meßgenauigkeit von 1% keine Änderung der Magnetisierung. Die paramagnetische Volumensuszeptibilität von Nickel müßte hiernach kleiner sein als $2 \cdot 10^{-5}$.

Beide Arbeiten sind nicht ausschließlich zur Messung der Suszeptibilität in hohen Feldern bestimmt. Aus diesem Grunde wird bei verschiedenen Feldern immer die gesamte Magnetisierung gemessen. Aber selbst bei Annahme des Wertes von Weiss für $\mathrm{d}J/\mathrm{d}H$ entspricht einer Feldsteigerung von 5000 Gauß erst ein $\Delta J/J_\infty$ von $2^0/_{00}$. Da für eine ΔJ-Messung zwei J-Werte bestimmt werden müssen, liegt dies nahe der Fehlergrenze seiner Messung. Will man eine Meßmethode ausschließlich für die Suszeptibilitätsmessung verwenden, so wird man die Zunahme der Magnetisierung ΔJ, die einer bekannten Feldänderung entspricht, direkt messen. Im folgenden sind Meßanordnungen beschrieben, mit denen eine Änderung der Magnetisierung von $^1/_{1000}$ Gauß ($10^{-6}\, J_\infty$ bei Permalloy) noch wahrgenommen werden kann.

---

*) Von der Philosophischen Fakultät, II. Sekt., der Universität München angenommene Dissertation.

[1]) P. Weiss u. R. Forrer, Ann. de phys. (10) **5**, 153, 1926. — [2]) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. London (A) **131**, 243, 1931.

Die Empfindlichkeit wird erreicht durch einen schon häufig angewandten[1]) Kunstgriff, bei der ballistischen Induktionsmessung zwei übereinandergewickelte Meßspulen gleicher Windungsfläche zu verwenden, die beide die Probe umschließen und gegeneinandergeschaltet werden. Dieses System spricht auf Feldänderungen nicht an. Ändert sich aber die Magnetisierung der Probe, so wird in dem Spulensystem ein Induktionsstoß erzeugt, da die innere Spule mehr Windungen hat als die äußere. Dieser Induktionsstoß ist nicht der Flußänderung $4\pi \Delta J + \Delta H$, sondern dem ΔJ selbst proportional.

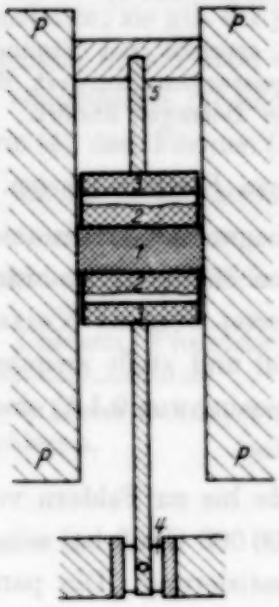


Fig. 1. Versuchsanordnung. *P* Polschuhe. 1 Probe. 2 innere Spule, Windungszahl $n_I = 5000$. 3 äußere Spule, Windungszahl $n_A = 1186$. 4 Lager. 5 Schneide mit Anschlag.

Ein solches Spulensystem war derart in einem Elektromagneten angebracht, daß es sich um ein Lager aus dem Interferrikum herausklappen ließ (Fig. 1). Zur Messung wurde zunächst die Kompensation der Spulen gegen die Änderung des Feldes, bei dem gemessen werden sollte, eingestellt. Zu diesem Zweck war eine dritte Spule kleiner Windungsfläche mit Mikrometerschraube drehbar im Magneten angebracht und zu dem System in Reihe geschaltet. Dann wurde das System herausgeklappt, die Probe eingeführt und nach dem Wiedereinbringen in das Interferrikum bei derselben Feldänderung der dem ΔJ entsprechende ballistische Ausschlag abgelesen. Zur Feldmessung wurde statt des Spulensystems eine einfache Spule in den Magneten gebracht, die die Feldänderung ΔH und durch Herausklappen in das Feld O auch die Ausgangsfeldstärke H zu messen gestattete. Die Feldänderung wurde durch abwechselndes Kurzschließen und Öffnen eines Zusatzwiderstandes im Magnetkreis hervorgerufen. Sie wurde zwischen 200 und 500 Gauß variiert.

Da das zu messende ΔJ nur ungefähr $1^0/_{00}$ der Flußänderung beträgt, muß die Kompensation der beiden Spulen auf 10^{-5} konstant sein, wenn das ΔJ auf einige Prozent gemessen werden soll. Trotz der unvermeidlichen Inhomogenität des 2,6 cm langen Interferrikum ließ es sich durch gute Lagerung des Spulensystems erreichen, daß auch bei wiederholtem Aus- und Einklappen desselben aus dem Interferrikum die Kompensation mit dieser Genauigkeit erhalten blieb.

[1]) P. Weiss u. R. Forrer, s. oben; E. Czerlinski, Ann. d. Phys. (5) **13**, 80, 1932; R. I. Allen u. F. W. Constant, Phys. Rev. (2) **44**, 228, 1933.

Die Masse und Windungszahlen der einzelnen Spulen sind in Fig. 1 angegeben. Der Absolutwert für die ΔJ-Messung ergibt sich aus: $4\pi \Delta J (n_1 - n_A) F =$ Ausschlag $\times$ ball. Galvanometerkonstante ($F =$ Querschnitt der Probe). Die Galvanometerkonstante wurde mit einem Wechselinduktionsnormal bestimmt und dauernd kontrolliert.

Als Probemessung wurde die Suszeptibilität von $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$ bestimmt, das gepulvert in einem Glasröhrchen in das Spulensystem gebracht wurde. Für das wasserfreie Salz ergab sich in Übereinstimmung mit den bisherigen Messungen $\chi = 1{,}44 \cdot 10^{-4}$. Bei einem ΔH von 1000 Gauß ist die Meßgenauigkeit dieses Wertes 1%. Für verschiedene Ausgangsfeldstärken von 0 bis 10000 Gauß stimmten die Werte auch auf 1% überein. Da bei paramagnetischen Substanzen eine beliebige Steigerung des ΔH gestattet ist, könnte die Genauigkeit dieser χ-Bestimmung noch bedeutend vergrößert werden.

II. Fehlerquellen bei Messungen an ferromagnetischen Körpern im Feld eines Elektromagneten.

A. Verschiebt man in der oben beschriebenen Meßanordnung die zylindrische Probe im Spulensystem in Richtung der Probenachse, d. h. des Feldes, so treten starke Schwankungen der gemessenen dJ/dH-Werte auf. Dies ist so zu erklären, daß ein Teil der Kraftlinien der Probe sich nicht über den Magneten, sondern im Interferrikum schließt und das Spulensystem noch einmal schneidet. Der Bau dieses entmagnetisierenden Feldes ist natürlich stark abhängig von der Lage der Probe im Interferrikum.

Es ist auch nicht möglich, unter Verzicht auf eine Absolutmessung relativ verwendbare Werte in einer bestimmten Lage der Probe auszuführen, obwohl dieser Einfluß proportional der Magnetisierung der Probe ist, da das entmagnetisierende Feld auch von der Permeabilität des Magneteisens, also von der Feldstärke bei der Messung, abhängt.

Diese Erscheinung[1]) war nur so zu beseitigen, daß man die Probe an beiden Seiten die Magnetpole berühren ließ. In diesem Falle war das entmagnetisierende Feld zu vernachlässigen, wie die Ergebnisse zeigen. Die Berührung der Probe mit den Magnetpolen verbietet leider die Messung bei höheren Temperaturen.

B. In der Auswirkung oft ähnlich wie der gerade geschilderte Effekt sind die streng davon zu trennenden „magnetischen Bilder", deren Einfluß bei Berührung der Probe mit den Magnetpolen gerade am größten ist.

[1]) R. I. Allen u. F. W. Constant (s. oben) hatten offenbar die gleiche Erscheinung und bezeichneten sie irrtümlicherweise mit „magnetische Bilder"

Weiss[1]), der diese Bezeichnung wegen der Analogie zu den elektrischen Bildern eingeführt hat, benennt so folgende Erscheinung: Bringt man zwischen die Pole eines erregten Magneten eine ferromagnetische Probe und mißt die Kraftlinien, die dabei im Interferrikum zusätzlich auftreten, so stellt man eine stärkere Zunahme fest, als die $4\pi J$-Kraftlinien, die aus der Probe stammen. Es rührt dies daher, daß die Kraftlinien der Probe,

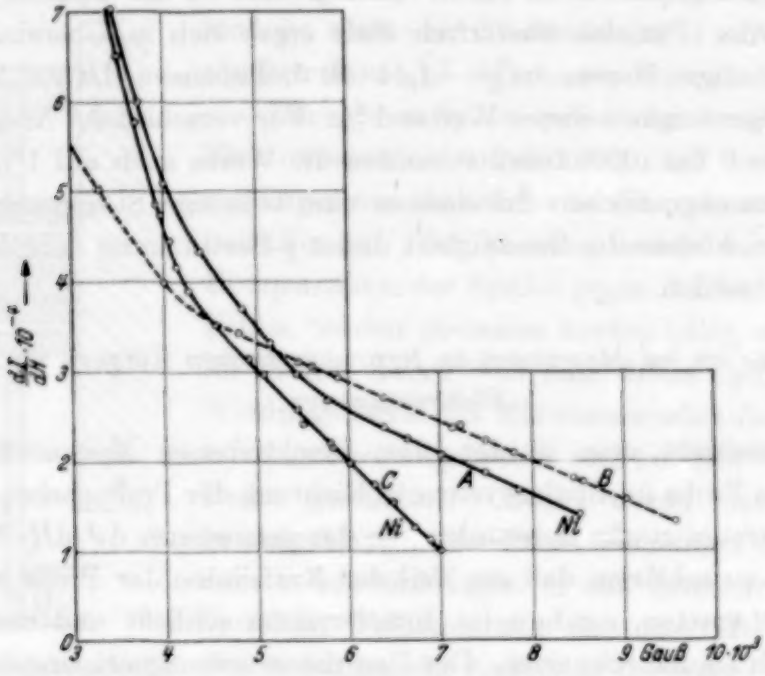


Fig. 2. Im Felde eines Elektromagneten gemessene Suszeptibilität von Nickel und Permalloy.

die sich über den Magneten schließen, den Magneten stärker magnetisieren. Diese Zusatzmagnetisierung ruft im Interferrikum weitere Kraftlinien, die der magnetischen Bilder, hervor.

Solange die Permeabilität des Magneten groß ist, d. h. bei niedrigen Feldern, ist ihr Einfluß konstant proportional J, sie verändern also nur den Absolutwert der Messung. Bei höheren Feldern ändert sich aber der Proportionalitätsfaktor stetig und man kann nur so viel aussagen, daß, da die magnetischen Bilder schwächer werden[2]), die J-Werte immer mehr zu klein erscheinen, also auch die Kurve der gemessenen $\mathrm{d}J/\mathrm{d}H$-Werte sich nach unten von der wahren Kurve entfernt. Die Größe des Effektes

[1]) P. Weiss u. R. Forrer, s. oben. — [2]) Bei kleinerer Suszeptibilität des Magneten ist die zusätzliche Magnetisierung durch die Kraftlinien der Probe natürlich geringer.

und die Felder, bei denen er merklich wird[1]), hängen von den Eigenschaften des Elektromagneten und der Probe ab.

In Fig. 2 sind die Kurven A und B von ungeglühtem Nickel und Permalloy nach vorstehender Anordnung, die Kurve C mit einer ähnlichen Anordnung an einem kleineren Magneten an Nickel gemessen worden. An diesen Kurven, wie an allen gemessenen Kurven ist der linear abfallende Teil bei hohen Feldern auffällig, der sicher nicht reell sein kann; es muß sich um eine Überlagerung der magnetischen Bilder über den wahren Suszeptibilitätsverlauf handeln.

Um quantitative Aussagen über die magnetischen Bilder machen zu können, gibt es nur einen Weg: Man ersetzt die Probe durch eine möglichst gleichgeformte Spule, die durch einen konstanten Strom ein unveränderliches magnetisches Moment bekommt. Mißt man jetzt Ausschläge bei einer Feldänderung, so sind sie einzig auf die magnetischen Bilder zurückzuführen. Es ist aber unmöglich, eine Spule herzustellen, die ein Feld von $4\pi J = 6000$ Gauß wie die Nickelprobe ergibt und die Dimensionen der Probe hat. Es wurde eine Spule hergestellt, die die Dimensionen der Probe hatte und deren Kern und Oberfläche mit Preßluft gekühlt wurde. Der Draht war 0,07 mm stark. Die Spule ergab ein Feld von knapp 100 Gauß. Demnach sind die von ihr erzeugten magnetischen Bilder der 60. Teil der von Nickel. Da die Apparatur gestattet, die ΔJ auf etwa 3% zu messen und die magnetischen Bilder als Magnetisierungsänderung gemessen werden, wird die Ungenauigkeit der Korrektur des ΔJ durch die Bilder der Nickelprobe etwa $^3/_{100}\ \Delta J \cdot 60 = 2\ \Delta J$. Eine Messung, bei der die Ungenauigkeit das Doppelte des Effektes beträgt, ist aber sinnlos.

Es wurden jetzt die Proben ausgeglüht, um zu versuchen, ob man sie so weich machen kann, daß die Suszeptibilitätskurve schon *vor* Einsetzen der magnetischen Bilder so flach verläuft, daß ein Wendepunkt in der Kurve auftritt. Wie die Fig. 3 zeigt, war der Einfluß des Glühens trotz der Felder von mehreren tausend Gauß überraschend groß; bei Permalloy trat auch schon ein Wendepunkt auf, nach welchem die Suszeptibilität einen konstanten Wert erreicht zu haben schien.

C. Es war jedoch bei den Messungen eine dritte Fehlerquelle vorhanden, die nur bei Kompensationsmessungen auftritt und die dieses Ergebnis

---

[1]) In Wahrheit ist der Effekt bei kleinen Feldern am größten. Man nimmt ihn aber allgemein der Einfachheit halber, solange er mit konst. Proportionalfaktor proportional J ist, in die Apparaturkonstante mit auf und betrachtet als magnetische Bilder das, was eigentlich die Abweichung der Bilder von ihrer Größe bei noch maximaler Proportionalitätskonstante ist.

zweifelhaft macht. Es ist bisher nicht erwähnt worden, daß die Kompensation der Feldänderung sich immer nur bis auf einen Restausschlag in der einen oder in der anderen Richtung herstellen ließ. Wollte man diesen Restausschlag verkleinern, so bekam man keinen definierten Ausschlag mehr, sondern das Galvanometer schlug erst kurz in der einen, dann in der anderen Richtung aus, weil die Stromstöße, die kompensiert werden sollten, zeitlich verschoben waren. Da Eisenfeld und direktes Feld des Magnetstromes verschieden inhomogen sind, würde eine zeitliche Verschiebung

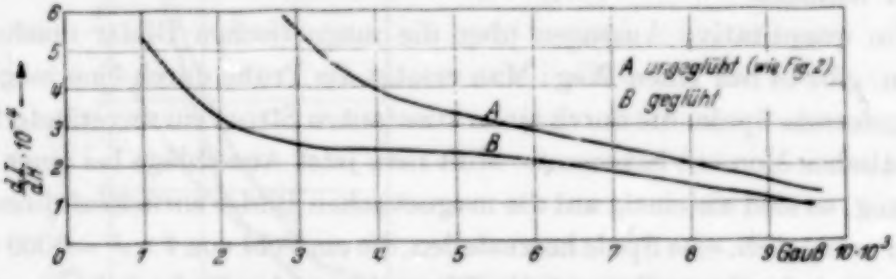


Fig. 3. Im Felde eines Elektromagneten gemessene Suszeptibilität von ungeglühtem und geglühtem Permalloy.

dieser beiden Felder schon diese Erscheinung hervorrufen. Es half aber wenig, das Zusatzfeld in Spulen auf den Vertikalschenkeln des Magneten zu erzeugen, so daß das direkte Spulenfeld keine Komponente in Richtung des Grundfeldes im Interferrikum hatte. Es muß auch das Eisenfeld des Magneten in den konzentrischen Spulen merklich nacheinander ankommen.

Es sind daher alle Messungen am Magneten nicht mit der vollständigen Kompensation ausgeführt worden, sondern indem der Restausschlag ohne Probe von dem Ausschlag mit Probe subtrahiert wurde. Die Zusatzspule zur Kompensationseinstellung wurde während einer Kurve wenig verändert. Es stellte sich aber heraus, daß die gemessenen Werte bis zu $\pm 8\%$ schwankten, wenn die Restausschläge bei der Kompensation in Richtung und Größe verändert wurden. Dieser Reststromstoß, der natürlich keinen normalen Verlauf hat, sondern mindestens zwei Maxima besitzt, addiert sich im ballistischen Galvanometer nicht einwandfrei. Durch Parallelschalten von Kondensatoren zu den einzelnen Meßspulen wurde nichts gebessert. Diese Schwankungen von 8% machen, wenn auch nicht den Wendepunkt, so doch die Konstanz der Suszeptibilität zwischen 3500 und 4500 Gauß (Fig. 3) sehr fraglich.

Da aber weder die erwähnte Fehlergrenze verkleinert, noch der fragliche Bereich durch Hinausschieben der magnetischen Bilder oder noch weicheres Material vergrößert werden konnte, gab es keine Möglichkeit, die Konstanz

der Suszeptibilität am Magneten nachzuweisen. Es blieb zur Vermeidung der durch die Zeitverschiebung der Induktionsströme hervorgerufenen Fehler nur übrig zu versuchen, eine längere Zeit 5000 Gauß liefernde Spule zu bauen.

Die zu diesem Zweck hergestellte Spule ist ZS. f. Phys. **98**, 559, 1936 beschrieben. Um möglichst hohe Felder zu erzielen, mußte das Spuleninnere und somit das Meßspulensystem sehr schmal sein. Es wurde daher der Zwischenraum zwischen den beiden Meßspulen verkleinert. Die Windungszahlen des Systems waren: $n_I = 7000$, $n_A = 3405$, so daß die Meßgenauigkeit wegen der kleineren Effektivwindungszahl und vor allem wegen des höheren Widerstandes des Meßkreises geringer war als bei den früheren Messungen.

III. Meßergebnisse.

Die in dieser Anordnung gemessenen Werte sind dargestellt in Fig. 4 und 5. Fig. 4A ist die nochmals dargestellte Kurve des geglühten Permalloy

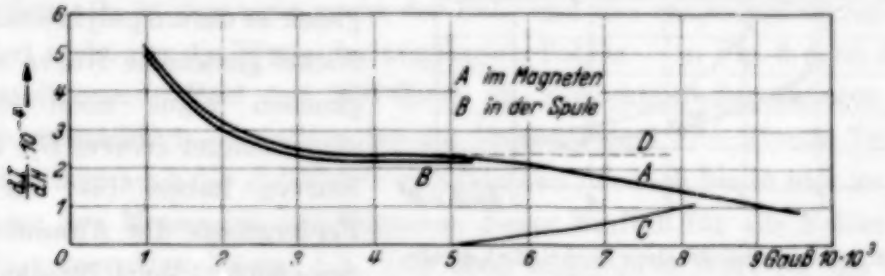


Fig. 4. Im Felde einer Stromspule gemessene Suszeptibilität von Permalloy.

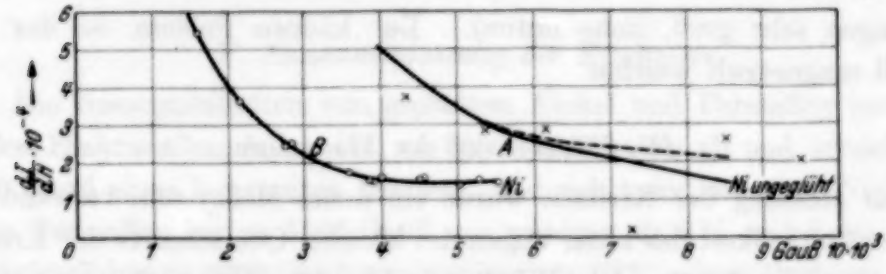


Fig. 5. Im Felde einer Stromspule gemessene Suszeptibilität von Nickel.

am Magneten, B die in der eisenfreien Spule gemessene Kurve des gleichen Materials. Man kann eindeutig feststellen, daß die Kurven bis auf eine geringe Abweichung, die von der Ungenauigkeit der Absolutwertung herrührt, identisch sind und die Kurve B auf einen konstanten Wert für $\mathrm{d}J/\mathrm{d}H$ schließen läßt.

Die an geglühtem Nickel gemessene Kurve ist in Fig. 5 B dargestellt. Die mit Kreuzen eingetragenen Punkte sind die Werte, die sich aus den oben erwähnten Messungen von Weiss berechnen. Sie ergeben im Mittel

Übereinstimmung mit der am Magneten gemessenen Kurve des ungeglühten Nickels, die in Fig. 5A noch einmal aufgezeichnet ist. Der gestrichelte Teil der Kurve 5A ist aus dem unteren durch Korrektion der magnetischen Bilder entstanden, die in Fig. 4C (für Permalloy) aufgezeichnet sind. Die magnetischen Bilder können in Fig. 4 als Differenz der Kurven A und D abgelesen werden, nachdem durch die Spulenmessungen gesichert ist, daß die Wendetangente D konstantem $\mathrm{d}J/\mathrm{d}H$ entspricht. Sie sind für Nickel im Verhältnis der Sättigungsmagnetisierungen zu verkleinern.

Die Messungen am Magneten und an der Spule wurden ausgeführt mit Stäben von 9 mm Durchmesser aus Permalloy von Heraeus und „Rein-Nickel" von Cochius. Letzteres kann bis zu 2% Verunreinigungen enthalten. Es standen ferner Einkristalle von Nickel zur Verfügung in Form 6 cm langer, schwach konischer Stäbe, deren größter Durchmesser 7 mm betrug. Die an einem Nickel-Einkristall gemessenen Werte sind in Fig. 6 A dargestellt. Zum Vergleich ist die am polykristallinen Nickel gemessene Kurve in der gleichen Figur noch einmal eingezeichnet (Kurve B). Beide Kurven haben bis auf die Fehlergrenze der Absolutwerte den gleichen Wert für das konstante $\mathrm{d}J/\mathrm{d}H$ bei hohen Feldern (der absolute Fehler ist für die Kristallmessungen sehr groß, siehe unten). Bei kleinen Feldern ist der Einkristall magnetisch weicher.

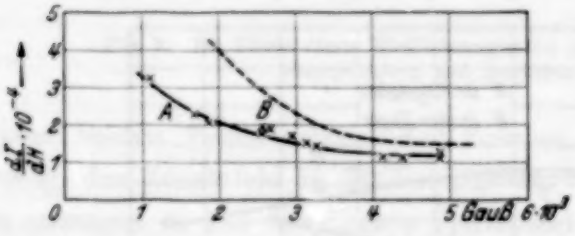


Fig. 6. Suszeptibilität eines Nickel-Einkristalls.

IV. Fehlergrenze der Messungen.

Zur Messung der Kristalle wurde ein neues Meßsystem verwandt, da die Empfindlichkeit des alten wegen des kleinen Querschnitts der Kristalle nicht ausreichend war. Die Windungszahlen des neuen Systems waren: $n_I = 8000$ und $n_A = 3109$, der Widerstand blieb wie beim alten System ungefähr 1600 Ohm. Trotzdem war die Empfindlichkeit für die Kristallmessungen nur $\Delta J = 0{,}022$ Gauß pro Skalenteil gegen 0,0131 Gauß für die früheren Spulenmessungen und 0,0107 Gauß für die Messungen an Magneten. Nach Erreichung konstanter Suszeptibilität bei hohen Feldern beträgt die Magnetisierungsänderung bei der häufigsten Feldänderung von 400 Gauß 0,05 Gauß. Nach der oben angegebenen Empfindlichkeit für die verschiedenen Messungen beträgt demnach der Ablesefehler für die ΔJ-Messungen bei Schätzung der Zehntel Skalenteile 3% für die Messungen

an Nickel und Permalloy und 5% für die Messungen am Einkristall. Da die Messung der Feldänderung sehr viel genauer ist, sind obige Ablesefehler gleich den relativen Fehlern für die einzelne Meßreihe.

In die Formel für die Absolutauswertung der Messungen auf S. 587 geht außerdem nur noch der Querschnitt der Probe als Meßgröße ein. Dieser ist bei den gedrehten Stäben durch einfache Dickenmessung auf 1% zu bestimmen, so daß der absolute Fehler für die Messungen an Nickel und Permalloy 4% beträgt.

Für die konisch geformten Einkristalle ist die Angabe des Querschnitts jedoch sehr willkürlich. Ihr kleinster Durchmesser betrug nur 70% des größten, so daß der Querschnitt um 60% seines größten Betrages variiert.

Ferner ist zu beachten, daß die Proben aus isotropem Material lang waren gegen ihren Durchmesser, so daß wie bei den Messungen am Magneten das entmagnetisierende Feld vernachlässigt werden konnte. Bei der Form der Kristalle ist das nicht mehr der Fall, und das entmagnetisierende Feld ändert nicht nur die Werte des angelegten Feldes — in Fig. 6 A ist das entmagnetisierende Feld mit 200 Gauß als Korrektion des äußeren Feldes mitberücksichtigt —, sondern der das Spulensystem schneidende Teil dieses Feldes kann auch die ΔJ-Messungen fälschen. Jedoch bleibt hier im Gegensatz zu den Messungen am Magneten dieser Einfluß für alle Felder gleichmäßig proportional dem ΔJ. Der oben angeführte Wert für die relative Genauigkeit bleibt also bestehen.

V. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die Suszeptibilitäten von *geglühtem* Nickel und Permalloy sowie von Nickel-Einkristallen fallen bis zu 3000 Gauß stark ab und erreichen bei 4000 Gauß einen konstanten Endwert, der sich beim isotropen Nickel und beim Permalloy bis zu 5500 Gauß um weniger als 6% und beim Nickel-Einkristall bis zu 5000 Gauß um weniger als 10% seines Betrages ändert. Die Größe dieses Endwertes ergibt sich mit $1{,}5\,(\pm 4\%)\cdot 10^{-4}$ für die Volumensuszeptibilität von Nickel in guter Übereinstimmung mit dem unter Voraussetzung der Konstanz des $\mathrm{d}J/\mathrm{d}H$ aus den Messungen von Weiss und Forrer gemittelten Wert. Für Permalloy beträgt er $2{,}2\cdot 10^{-4}$ mit der gleichen Fehlergrenze, für den Nickel-Einkristall entspricht er bei der allerdings großen Fehlergrenze von 25% dem des isotropen Nickels.

Der Verlauf der Kurven in Fig. 5 bis 7 legt die Vermutung nahe, daß man es bei den untersuchten Materialien von etwa 3800 Gauß ab mit einer Änderung der spontanen Magnetisierung zu tun hat, wie Weiss sie bei diesen

Feldern und in dieser Größenordnung vermutet hat. Bedenklich ist dabei jedoch die Diskrepanz, die zwischen Messung und Theorie hinsichtlich des Wertes der Suszeptibilität besteht.

Berechnet man nämlich mit Hilfe der Weissschen Theorie aus der Langevin-Funktion die Änderung der spontanen Magnetisierung mit dem Feld, so ergibt sich für $T = 293^0$ abs. die Volumensuszeptibilität zu $4 \cdot 10^{-7}$. Legt man der Berechnung nicht die Langevin-Funktion zugrunde, sondern das der Richtungsquantelung der Elektronen entsprechende Tgh-Gesetz, so ergibt sich für $\mathrm{d}J/\mathrm{d}H$ der spontanen Magnetisierung der Wert $1 \cdot 10^{-5}$ bei $T = 297^0$ abs.

In der Literatur finden sich Angaben über die Größe des nach Weiss-Langevin errechneten $\mathrm{d}J/\mathrm{d}H$, die wesentlich größer sind als der oben angegebene Wert. Bei diesen Berechnungen wurde offenbar die Größe des Weissschen Molekularfeldfaktors sowie die der Sättigungsmagnetisierung aus der Curie-Temperatur und aus der Curie-Konstanten abgeleitet, die oberhalb des Curie-Punktes gemessen wurde.

Wenn man die Berechnungen mit diesen Werten ausführt, muß man aber die Konsequenz ziehen und annehmen, daß die bei tiefen Temperaturen gemessene Sättigung noch nicht der absoluten Sättigung gleichkommt, sondern ungefähr nur 60% derselben beträgt. Eine Diskussion hierüber ist aber müßig, da man heute weiß, daß man nicht mit der Langevin-Funktion, sondern mit dem Tgh-Gesetz für die Ferromagnetika rechnen muß. Dieses gibt zusammen mit der Weissschen Theorie eine so ausgezeichnete Übereinstimmung mit den $\sigma - T$-Messungen an Nickel einerseits und der gemessenen Curie-Konstanten des β-Nickels andererseits, daß der Molekularfeldfaktor und die absolute Sättigung im gesamten gemessenen Temperaturbereich praktisch nicht variieren; der oben angegebene Wert von $1 \cdot 10^{-5}$ ist also eindeutig.

Obige Messungen wurden ausgeführt im Physikalischen Institut der Universität München. Herrn Prof. Dr. W. Gerlach und Herrn Prof. Dr. W. Schütz, auf deren Veranlassung ich die Arbeit ausführte, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Über die Bandenspektren der Erdalkalihydride.

Von **B. Grundström** in Stockholm.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Januar 1936.)

Die C-Bande des BaH ist in Absorption erhalten, und die Rotationsstruktur der 1—0- und 2—1-Banden ist analysiert worden. Die Bandenlinien sind zum Teil verbreitert, was darauf hindeutet, daß der C-Term prädissoziiert ist. Es wird eine zusammenfassende Darstellung über das Termschema der Erdalkalihydride und des MgH gegeben. In einem Nachtrag bei der Korrektur wird auch über die 0—0- und 1—1-Banden kurz berichtet.

Die C-Banden des Calcium- und Strontiumhydrids, die einem Übergang von einem aktivierten $C, {}^2\Sigma$-Term nach dem Grundzustand $N, {}^2\Sigma$ zugeschrieben worden sind, treten bei λ 3533 bzw. λ 3808 Å auf. Die erstere von diesen Banden wurde zuerst von Mulliken[1]) beschrieben und ist danach mehrmals untersucht worden, die andere wurde voriges Jahr von Watson und Mitarbeitern[2]) entdeckt. In Emission bei tiefem Wasserstoffdruck (etwa 50 mm Hg) zeigen diese Banden starke Störungen auf, welche sich vor allem darin äußern, daß die Bandenserien bei einer ganz bestimmten Rotationszahl schroff abbrechen. In CaH sind die Serien demgemäß bis $R(10)$ und $P(12)$, in SrH bis $R(18)$ und $P(20)$ zu verfolgen. Diese Tatsache wird daraus erklärt, daß die höheren Rotationszustände in $C, {}^2\Sigma$, $v = 0$ für K-Werte größer als 11 bzw. 19 durch die prädissoziierende Einwirkung eines $D, {}^2\Sigma$-Terms bei niedrigem Druck nicht besetzt werden können, weil die Moleküle im $C, {}^2\Sigma$ hier über den $D, {}^2\Sigma$-Term zur Dissoziation gebracht werden. Der als Prädissoziationsgrenze angenommene ${}^3P$-Zustand des Metallatoms liegt bei CaH etwa 1400 cm^{-1} und bei SrH 2200 cm^{-1} höher als der entsprechende Molekülterm $C, {}^2\Sigma$ (vgl. Fig. 3). Es wäre daher zu erwarten, daß der ${}^3P$-Term im Bariumatom noch höher im Verhältnis zu $C, {}^2\Sigma$ im Bariumhydrid liegt, und daß die C-Bande des BaH auch bei niedrigem Druck noch längere R- und P-Serien aufweisen sollte[3]).

---

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. (2) **25**, 509, 1925. — [2]) W. R. Fredrickson, M. E. Hogan u. W. W. Watson, Phys. Rev. (2) **48**, 602, 1935. — [3]) Nach einer freundlichen Mitteilung von Herrn Fil. lic. G. W. Funke gibt es aber bei Emissionsversuchen an BaH unter denjenigen Bedingungen, bei welchem die roten ${}^2\Pi - {}^2\Sigma$-Banden stark hervortreten, keine Spur der C-Bande in dem Wellenlängengebiet 3800 bis 4000 Å, auch bei stundenlanger Aufnahme mit einem lichtstarken Plangitter.

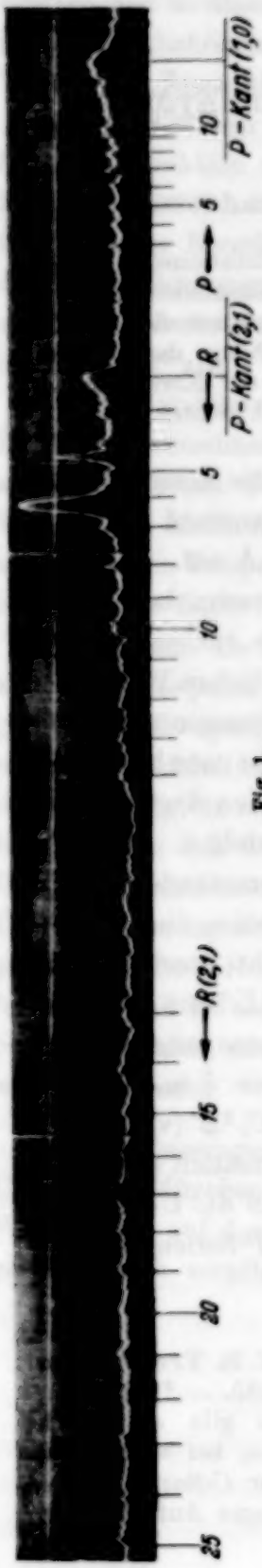


Fig. 1.

Wir haben bis jetzt angenommen, daß nur der ^3P-Term als Prädissoziationsgrenze in Frage kommt, und es gibt wohl kaum einen Anlaß zu bezweifeln, daß diese Zuordnung bei CaH und SrH auch richtig ist. Bei BaH ist es aber schwieriger festzustellen, welcher Term für die Prädissoziation verantwortlich ist, weil beim Ba-Atom ein ^3D-Term auftritt, der 4000 cm^{-1} tiefer als ^3P liegt. Es ist also möglich daß auch, wenn ^3P etwa 3000 cm^{-1} höher als $C, {}^2\Sigma$ liegt, die Prädissoziation des ganzen $C, {}^2\Sigma$-Terms durch einen Molekülterm bewirkt wird, der dem ^3D-Term zugeordnet ist (siehe weiter unten). Um diese Verhältnisse näher zu untersuchen, sind jetzt Absorptionsaufnahmen von BaH ausgeführt worden.

Die Untersuchung wurde mit dem früher beschriebenen Vakuumofen[1]) angestellt. Um die Absorptionsstrecke zu vergrößern, wurde das kontinuierliche Licht mit Hilfe eines totalreflektierenden 45°-Quarzprismas zweimal durch das Heizrohr des Ofens geschickt, wobei eine effektive Absorptionsstrecke von 40 cm erhalten wird. Die günstigste Temperatur liegt hier bei 1400 bis 1500° C. Bei höherer Temperatur wird die Expositionszeit wegen des raschen Abdestillierens zu kurz, um genügende Schwärzung zu bekommen. Die Wasserstoffüllung hatte einen Druck von etwa 600 mm Hg.

Unter diesen Bedingungen trat im Gebiete 4010 bis 3820 Å ein sehr schwaches Bandensystem hervor, wo die meisten dem System zugehörigen Linien stark verbreitert sind (Fig. 1). Schon beim ersten Anblick bemerkt man eine große Ähnlichkeit in der Struktur zwischen diesem Absorptionsspektrum und dem des C-Systems in CaH, dagegen ist die Intensität viel größer in CaH als bei BaH. Aus der folgenden Analyse geht hervor, daß die neuen BaH-Banden einem Übergang $C, {}^2\Sigma \leftarrow N, {}^2\Sigma$ entsprechen.

In einer Quarzspektrographenaufnahme (Dispersion $\sim$ 10 Å/mm) sind die P-Kanten der 1—0-,

[1]) B. Grundström, ZS. f. Phys. **95**, 574, 1935.

2—1-, 3—2- und vielleicht auch 4—3-Banden zu sehen. Es ist zu bemerken, daß die 2—1-Kante schärfer als die 1—0-Kante ist. Die Banden sind nach Violett abschattiert und haben die folgenden Kantenlagen:

1—0: 4014,5, 2—1: 3999,5, 3—2: 3986,1 Å.

Die Rotationsanalyse ist mit Hilfe der Messungen von zwei Plangitteraufnahmen (Dispersion ~ 5 Å/mm) ausgeführt worden. In dem P-Zweig der 1—0-Bande sind die Linien bis $P(12)$ zu verfolgen, die den höheren K-Zahlen angehörenden Linien überlagern sich in der 1—0-Kante. In der entsprechenden R-Serie sind die Linien gut voneinander getrennt bis $R(10)$, aber dann wird die Linienbreite so groß, daß die Struktur ganz verwischt wird. Die Unschärfe der R-Linien spiegelt sich auch in einer entsprechenden Unschärfe der P-Kante wider[1]). Die Linien $R(9)$, $R(10)$ und $R(11)$ sind auch in Dublette aufgespalten worden, die entsprechende Verdopplung in dem P-Zweig ist wegen der Kantenbildung nicht zu sehen. Eine solche Aufspaltung tritt sehr oft auf, wenn zwei Terme einander stören [vgl. z. B. Ca D[2])].

In der 2—1-Bande ist folgendes zu sehen. Erstens eine ziemlich scharfe P-Kante, aber keine einzelnen P-Linien, zweitens eine R-Serie, die aus mäßig verbreiterten Linien besteht. Die R-Serie fängt mit $R(13)$ an und endet bei $\sim R(25)$. Für K-Werte < 13 sind die Linien so verbreitert, daß sie nicht hervortreten können. Um den Störungsverlauf in den 1—0- und 2—1-Banden besser übersehen zu können, sind in Fig. 2 die Kernschwingungs- und Rotationszustände in $C, {}^2\Sigma$ eingetragen. Das Ausfallen der Linien, die den höheren K-Werten in der 1—0-Bande und den niedrigen in der 2—1-Bande angehören, kann jetzt dadurch erklärt werden, daß die entsprechenden Rotationsniveaus in $C, {}^2\Sigma$ in einem Bereich maximalen Zerfalls liegen, ebenso wie in dem vorher ausführlich beschriebenen Falle des Calciumhydrids[3]), wo eine außerordentlich starke Verbreiterung der Linien in der Nähe von $K = 15$, $v = 0$, $C, {}^2\Sigma$ zu beobachten ist.

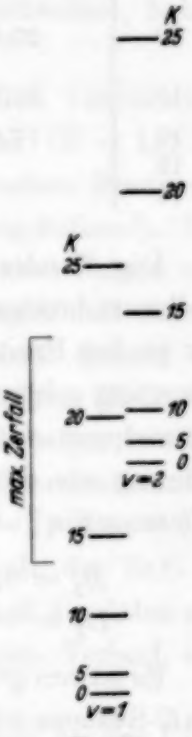


Fig. 2.

[1]) In einer bald erscheinenden Untersuchung wird gezeigt, daß der C-Term bei $v = 1$, $K = 8$ prädissoziiert ist (vgl. den Nachtrag). — [2]) W. Watson, Phys. Rev. **47**, 27, 1935; B. Grundström, ZS. f. Phys. **97**, 171, 1935. — [3]) B. Grundström, l. c., Fig. 6.

Tabelle 1. Die Bandenlinien.

	1—0.			2—1.		
K	P	R	$\Delta\nu$	K	R	$\Delta\nu$
0		24 985,2	1,5	13	25 190,0	6
1	24 974,8	92,6	1,5	14	200,0	6,5
2	66,7	25 000,6	ü	15	11,1	4
3	59,4	07,8	2,5	16	23,5	4
4	53,3	16,3	2	17	34,2	ü
5	47,8	24,6	2	18	46,1	2,5
6	42,7	32,5	ü	19	57,7	2,5
7	37,2	40,9	2	20	69,7	2,5
8	32,2	51,8	2	21	82,8	2,5
9	27,4	60,5 62,0	2,5	22	94,5	2,5
				23	25 308,0	2,5
10	25,6	68,7 71,5	4	24	20,1	2,5
				25	36,5	2,5
11	21,0	78,2 81,9	4			
12	17,0	91,6	5			
13		25 101,6	6			
14		12,0	5			

Die Bandenlinien sowie die aus der Photometerkurve geschätzten Halbwertsbreiten $\Delta\nu$ der R-Linien sind in der Tabelle 1 eingeordnet. Wegen der großen Breite ist es unmöglich, die Linien in die zu einem $^2\Sigma - {}^2\Sigma$-Übergang gehörenden Dublette $R_1\,R_2$ und $P_1\,P_2$ aufzulösen. Es ist daher anzunehmen, daß die Spinaufspaltung ΔT_{12} in $C, {}^2\Sigma$ von derselben Größenordnung wie die des Grundzustandes $N, {}^2\Sigma$ ist. Aus den Kombinationsdifferenzen in Tabelle 2 werden die folgenden Rotationskonstanten berechnet:

$$B_1 = 3{,}48; \qquad B_2 = 3{,}44; \qquad B_e = 3{,}55; \qquad \alpha = 0{,}04;$$
$$D_1 = -2{,}5 \cdot 10^{-5}; \qquad D_2 = -1{,}1 \cdot 10^{-4}.$$

Es ist von großem Interesse zu bemerken, daß die 1—0- und 2—1-Banden des C-Systems sehr kleine Frequenzstörungen aufzeigen, während der Serien-

Tabelle 2. Die Kombinationsdifferenzen.

K	$N, {}^2\Sigma$; $\Delta_2 T''$; $v=0$		$C, {}^2\Sigma$ $\Delta_2 T'$ $v=1$	K	$N, {}^2\Sigma$; $\Delta_2 T''$; $v=0$		$C, {}^2\Sigma$ $\Delta T'$ $v=1$
		**			*	**	
1	18,5		17,8	7	100,3	100,12	103,7
2	33,2	33,60	33,9	8	113,5	113,31	119,6
3	47,3	46,70	48,4	9	126,2	126,56	133,1
4	60,0	60,20	63,0	10			145.9
5	73,6	73,51	76,8	11			160,9
6	87,4	86,85	89,8	12			174,6

* Aus der C-Bande. ** Aus dem $E, {}^1\Pi - N, {}^1\Sigma$-Übergang (nach G. W. Funke)

verlauf bei der 0—0-Bande (vgl. den Nachtrag) und ebenso bei der C-Bande in CaD und SrH sehr unregelmäßig ist. Wir wollen diese Verhältnisse ein wenig besprechen und dabei auch die prädissoziierenden Banden bei MgH in Betracht ziehen.

Im Emissionsspektrum von MgH bei niedrigem Druck brechen die R- und P-Serien der $^2\Pi^* - {}^2\Sigma$-Bande (λ 2430) bei $R(9)$ und $P(11)$ ab[1]), was dadurch erklärt wird, daß der obere $^2\Pi^*$-Term bei $J = 10$, $v = 0$ durch einen $^2\Sigma^*$-Term prädissoziiert wird. Die in Emission hervortretenden R- und P-Linien, die also mit denjenigen Rotationsniveaus kombinieren, die unterhalb der Prädissoziationsgrenze liegen, zeigen hier keine Frequenzstörungen. Die λ 2430-Bande ist kürzlich in Absorption untersucht worden[2]). Die dabei hinzutretenden neuen R- und P-Linien sind verbreitert, haben aber nach wie vor einen regelmäßigen Verlauf.

Bei der C-Bande des CaH sind die dementsprechenden Verhältnisse schon etwas verändert. Der Verlauf der Emissionslinien ($K < 11$) ist zwar regelmäßig, aber die Rotationsniveaus zeigen trotzdem Frequenzstörungen auf, welche sich in einer Art starker Entkoppelung äußern[3]). Um diese Erscheinung zu erklären, würde man vielleicht an zwei Folgen von Rotationstermen denken, die bei $K = 0$ einander nahe liegen und danach für höhere K-Zahlen sich allmählich voneinander entfernen. Sobald wir aber die Rotationsterme ins Prädissoziationsgebiet verfolgen ($K > 11$), wie sich diese Terme in Absorption oder bei hohem Druck zeigen, werden die Frequenzstörungen fast vollständig aufgehoben, in Übereinstimmung mit dem Verhältnis bei BaH, wo der C-Term oberhalb $v = 1$, $K = 8$ prädissoziiert ist. Die Absorptionsuntersuchung der C-Bande des SrH ist noch nicht ausgeführt worden, es ist aber zu erwarten, daß die dabei neu hinzutretenden Absorptionslinien auch einen regelmäßigen Verlauf aufzeigen.

Die Ursache dieser Veränderung in dem Störungsverlauf bei der Überschreitung der Prädissoziationsgrenze liegt in der Bedingung, daß die einander störenden Terme (im Falle der Erdalkalihydride $C, {}^2\Sigma$ und $D, {}^2\Sigma$) dasselbe totale Impulsmoment J und angenähert gleiche Energie haben müssen. Die Wahrscheinlichkeit einer Störung muß daher bei gequantelten Zuständen von dem Abstand zwischen zwei aufeinander folgenden Energieniveaus abhängig sein. Die Häufigkeit der Frequenzstörungen in der $^2\Pi^* - {}^2\Sigma$-Bande des MgH und den C-Banden der Erdalkalihydride

[1]) R. W. B. Pearse, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 442, 1929. — [2]) B. Grundström, Nature **137**, 108, 1936. — [3]) B. Grundström, l. c., Fig. 3.

spiegelt sich daher u. a. in der Größe der B_0-Werte der einander störenden Zustände wider, welche in die folgende Tabelle eingetragen sind.

Moleküle	Terme	B_0	Terme	B_0
MgH	$^2\Pi^*$	6,09	$^2\Sigma^*$	5,44
CaH	$C, {}^2\Sigma$	4,58	$D, {}^2\Sigma$	2,54
SrH	$C, {}^2\Sigma$	3,93	$D, {}^2\Sigma$	u.
BaH	$C, {}^2\Sigma$	3,48	u.	u.
CaD	$C, {}^2\Sigma$	2,35	$D, {}^2\Sigma$	1,30

u. = unbekannt.

In der Tabelle sind auch die abgeschätzten B_0-Werte des Calciumdeutrids mit aufgeführt. Ein Vergleich zwischen CaD und CaH ist nämlich hier besonders aufklärend, weil bei diesen Molekülen derselbe Potentialverlauf vorliegt.

Sobald aber die Prädissoziationsgrenze überschritten wird, verliert die Auswahlregel $\Delta J = 0$ ihre Bedeutung, d. h. die gequantelten Zustände des C-Terms werden alle gleichförmig gestört. Die Störungen eines Rotationsniveaus im C-Term von dem Kontinuum des D-Terms werden sich jedoch nicht ausgleichen, weil diese Wechselwirkung mit der Höhe über der Prädissoziationsgrenze abnimmt. Daraus folgt, daß die B-Werte, die mit Hilfe der Kombinationsdifferenzen der prädissoziierenden Terme des C-Zustandes ausgerechnet werden, nur angenähert richtig sein können, obwohl sie wahrscheinlich als mehr zutreffend anzusehen sind als diejenigen, die mit Benutzung der stark gestörten Terme unterhalb der Prädissoziationsgrenze erhalten werden.

Während der letzten Jahre sind eine große Anzahl neuer Elektronenterme in den Molekülen SrH und BaH entdeckt worden[1]), wodurch es jetzt möglich ist, das Termschema der beiden Moleküle ziemlich gut zu überblicken. Die Zuordnung zwischen Molekül- und Atomtermschema ist übrigens von Watson mehrmals diskutiert worden, wobei er die Verhältnisse hauptsächlich vom Standpunkt der sogenannten „pure precession" deutet[2]). Diese Methode ist auch mit gutem Erfolg benutzt worden, besonders bei solchen $^2\Sigma$- und $^2\Pi$-Zuständen, die einander so nahe liegen, daß die Wechselwirkung mit anderen Zuständen vernachlässigt werden kann.

---

[1]) Mehrere Untersuchungen von Watson u. Mitarbeitern, Phys. Rev. 1932—35; G. W. Funke, ZS. f. Phys. **85**, 610, 1933. — [2]) R. S. Mulliken u. A. Christy, Phys. Rev. (2) **38**, 87, 1931.

Es wird nach diesen Überlegungen sehr wahrscheinlich, daß die niedrigen $A, {}^2\Pi$- und $B, {}^2\Sigma$-Zustände dem ${}^3P$ des Atoms zugeschrieben werden müssen.

Die Zuordnung der Molekülterme in CaH zu dem Termschema des Ca-Atoms ist schon vorher[1]) mit Benutzung ganz anderer Hilfsmittel vorgenommen und zwar auf zwei verschiedene Weisen. Erstens durch die

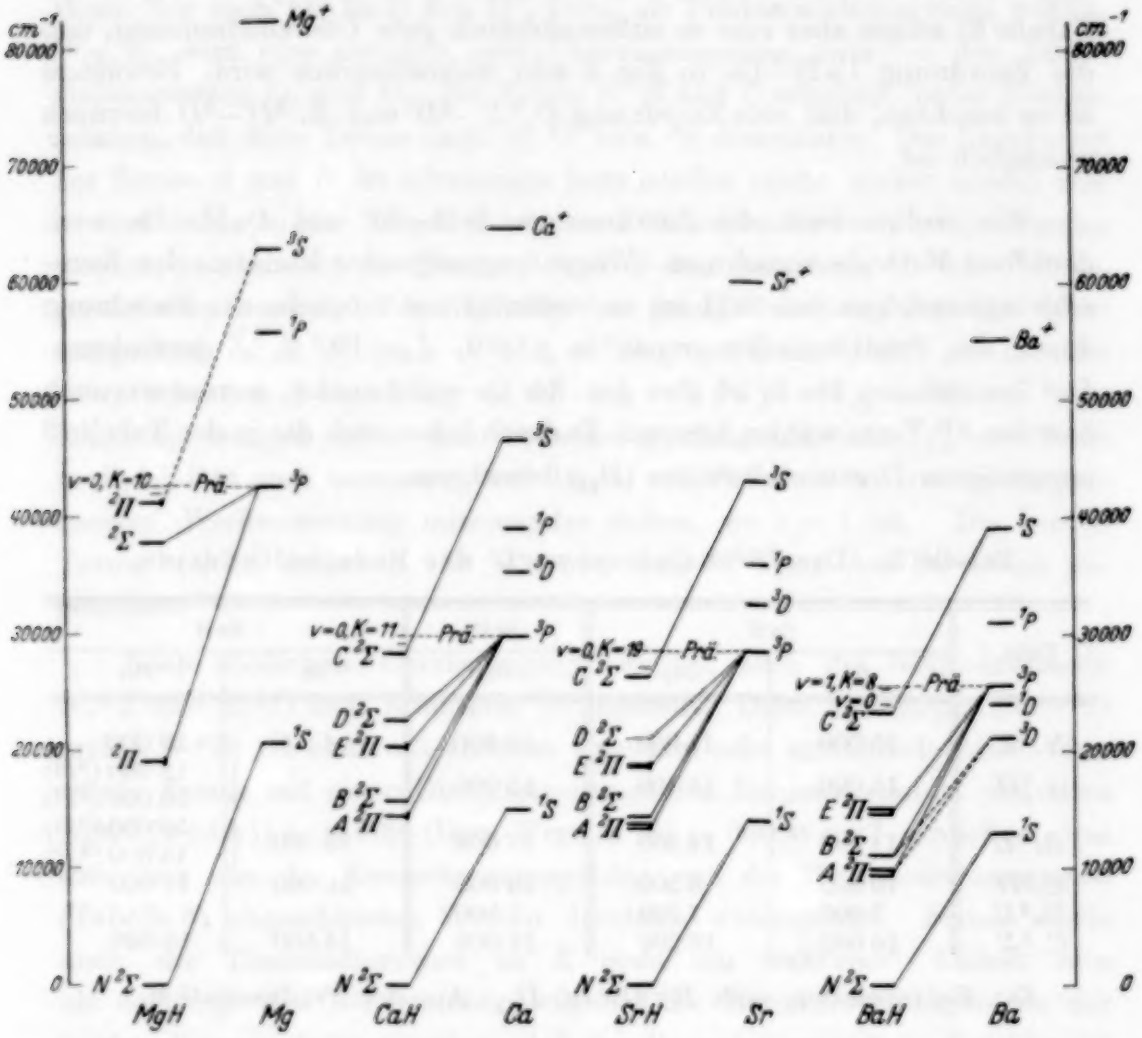


Fig. 3.

Annahme, daß die Prädissoziationsgrenze in $v = 0$, $J = 11$, $C, {}^2\Sigma$ dem ${}^3P$-Term zugeschrieben wird, und zweitens durch Extrapolierung der Kernschwingungsfolgen in den Molekültermen: $N\,(v = 0, 1, 2, 3, 4)$, $A\,(0, 1, 2)$, $B\,(0, 1, 2)$, $D\,(0, 1, 2)$, $E\,(0, 1, 2)$ und $C\,(0, 1, 2, 3, 4, 5)$. Bei

[1]) B. Grundström, ZS. f. Phys. **69**, 236, 1931.

der Extrapolation wurde eine von Rydberg[1]) angegebene Methode benutzt, wobei die Differenzen $[\Delta G\,(v)]^2$ nach v aufgetragen werden. Wie von Rydberg gezeigt worden ist, bekommt man dann, besonders bei leichten Molekülen und mit Ausnahme der allerletzten Kernschwingungsdifferenzen, gerade Linien. Die Abweichungen von den Geraden haben zur Folge, daß die berechneten Dissoziationswerte ein wenig zu klein ausfallen. Die nach den beiden Methoden berechneten Dissoziationswerte (D_{I} und D_{II} in der Tabelle 3) zeigen aber eine so außerordentlich gute Übereinstimmung, daß die Zuordnung CaH—Ca in Fig. 3 sehr wahrscheinlich wird. Besonders ist zu beachten, daß eine Zuordnung $D, {}^2\Sigma - {}^3D$ und $E, {}^2\Pi - {}^3D$ hiernach unmöglich ist.

Wir wollen auch die Zuordnungen SrH—Sr und BaH—Ba nach derselben Methode vornehmen. Wegen ungenügender Kenntnis der Kernschwingungsfolgen bei SrH ist es vorläufig nur möglich, die Zuordnung durch die Prädissoziationsgrenze in $v = 0$, $J = 19$, $C, {}^2\Sigma$ festzulegen. Das Termschema des Sr ist aber dem des Ca völlig analog, warum wir auch hier den ${}^3P$-Term wählen können. Dadurch lassen sich die in der Tabelle 3 angegebenen Dissoziationswerte (D_{II}) berechnen.

Tabelle 3. Die Dissoziationswerte der Erdalkalihydride.

Term	CaH		SrH	BaH	
	D_{I}	D_{II}	D_{II}	D_{I}	D_{II}
$N, {}^2\Sigma$	15 000	15 000	14 000	14 500	13 000
$A, {}^2\Pi$	15 000	15 400	15 000		12 000 (^3D) 16 000 (^3P)
$B, {}^2\Sigma$	14 500	14 200	14 000	13 500	10 000 (^3D) 14 500 (^3P)
$E, {}^2\Pi$	10 500	9 500	10 000	15 000	11 000
$D, {}^2\Sigma$	7 000	7 200	7 500		
$C, {}^2\Sigma$	16 000	18 200	17 000	14 500	15 500

D_{I}: Extrapolation nach Rydberg. D_{II}: Aus der Prädissoziation.

In BaH sind die drei ersten Kernschwingungsdifferenzen bei den N-, B-, E- und C-Termen (vgl. Fig. 3) bekannt[2]), woraus die folgenden Dissoziationswerte abgeschätzt werden können:

---

[1]) R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 376. 1932. — [2]) Die Berechnung des $\Delta G\,(1^1/_2)$ in $N, {}^2\Sigma$ verdanke ich Herrn G. W. Funke, auf dessen Aufnahmen eine deutliche Kantenbildung bei λ 6587,6 Å des P_1-Zweiges in der 2—2-Bande des $E, {}^2\Pi_{3/2} - N, {}^2\Sigma$-Systems vorkommt.

	$N, {}^2\Sigma$	$B, {}^2\Sigma$	$E, {}^2\Pi_{3/2}$	$C, {}^2\Sigma$
$\Delta G(1/2)$	1 140	1 058	1 196	1 278
$\Delta G(1\,1/2)$	1 108	1 028	1 161	1 233
Dissoziationswert:	14 500	13 500	15 000	14 500

Die Prädissoziation in BaH trifft bei $v = 1, K = 8$ in dem C-Term ein. Wenn wir auch bei BaH den $^3P_1$-Term als Prädissoziationsgrenze wählen (Fig. 3), wird eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen den Dissoziationswerten D_{I} und D_{II} der Terme N, E und C erhalten, unter Voraussetzung, daß diese Terme nach ^1S, ^3P bzw. ^3S dissoziieren. Die Zuordnung der Terme A und B ist schwieriger festzustellen (siehe weiter unten) und es sind daher in der Tabelle 3 hier zwei Dissoziationswerte mitgenommen worden, je nachdem die Terme A und B den Atomterm ^3D oder ^3P zugeschrieben werden. Von Watson ist gezeigt worden, daß die Spinaufspaltung in $A, {}^2\Pi$ ($a_{M\,H} = {}^2\Pi_{3/2} - {}^2\Pi_{1/2} = 625\,\mathrm{cm}^{-1}$) sich gut mit der entsprechenden Aufspaltung in ^3P ($a_M = \frac{2}{3}({}^3P_2 - {}^3P_0) = 832\,\mathrm{cm}^{-1}$) in Einklang bringen läßt. Die Spinverdoppelungskonstante $\gamma_0 = 4{,}88$ in in $B, {}^2\Sigma$ läßt auch vermuten, daß die A- und B-Terme in einer „pure precession"-Wechselwirkung miteinander stehen, wo $l = 1$ ist. Die beiden Terme werden demnach von Watson dem ^3P-Term des Ba-Atoms zugeordnet.

Nach ähnlichen Überlegungen[1]) werden auch die Normalzustände $N, {}^2\Sigma$ und $E, {}^2\Pi$ dem Atomterm ^3D zugeteilt. Diese Zuordnung ($N - {}^3D$ und $E - {}^3D$) ist aber aus anderen Ursachen sehr unwahrscheinlich. Man würde daraus auf einen Dissoziationswert des Normalzustandes von etwa $15000\,[r(AN)] + 15000$ (Diss.-Wert in A) $= 30000\,\mathrm{cm}^{-1}$ schließen, was den oben aus der Kernschwingungsfolge und der Prädissoziationsgrenze (Tabelle 3) abgeschätzten Werten durchaus widerspricht. Ferner würde auch der Dissoziationswert in E etwa um $8000\,\mathrm{cm}^{-1}$ kleiner sein als derjenige des B-Zustandes, während die Kernschwingungsfolgen der beiden Niveaus dafür sprechen, daß der Dissoziationswert in E größer ist als derjenige des B-Zustandes. Es scheint daher mehr plausibel, den Grundzustand des BaH, ebenso wie bei CaH und SrH, dem Grundzustand ^1S in Ba zuzuordnen (Fig. 3). Dadurch wird auch die Kontinuität der Dissoziationswerte in den Grundzuständen der Erdalkalihydride beibehalten (CaH: 15000, SrH: 14000 und BaH: 13000 cm^{-1}).

[1]) W. W. Watson, Phys. Rev. (2) **43**, 9, 1933.

Es bleibt jetzt noch die Frage der Zuordnung der A- und B-Terme übrig. Wir müssen dabei zwischen zwei verschiedenen Möglichkeiten wählen, die wir schematisch folgenderweise angeben können: $(A, B) - {}^3P$ oder $(A, B) - {}^3D$ (vgl. Fig. 3). Die erstere Anordnung entspricht den Verhältnissen bei CaH und SrH. Dadurch wird auch die oben besprochene, von Mulliken[1]) dargelegte Verwandtschaft zwischen den Termaufspaltungen in den ${}^2\Pi$- und ${}^3P$-Zuständen (in diesem Falle $A, {}^2\Pi$ und ${}^3P$) beibehalten, und außerdem bekommt man eine befriedigende Übereinstimmung der Dissoziationswerte D_{I} und D_{II} des B-Zustandes (13500 bzw. 14500). Diese Zuordnung scheint demnach sehr plausibel zu sein. Wir wollen jedoch auch die andere Möglichkeit $(A, B) - {}^3D$, ein wenig besprechen. Man wird auf diese Annahme gelenkt, weil der ${}^3D$-Term im Ba, im Gegensatz zu den entsprechenden Termen im Ca und Sr, metastabil ist. Es ist daher zu erwarten, daß dieser Term bei Ba eine größere Rolle für die Hydridbildung spielt als bei Ca und Sr. Bei den Absorptionsaufnahmen traten auch die sechs Atomlinien von dem Übergang ${}^3F \leftarrow {}^3D$ hervor, was die Besetzung des ${}^3D$-Niveaus sichert. Das Größenverhältnis (11000 : 10000) der nach dieser Zuordnung berechneten Dissoziationswerte der E- bzw. B-Zustände steht auch in Übereinstimmung mit dem aus dem Kernschwingungsverlauf berechneten (15000 : 13500).

Wenn die Zuordnung $(A, B) - {}^3D$ richtig ist, würde man die folgende Elektronenkonfiguration in BaH erwarten: $6\,s\,\sigma^2\,5\,d\,\sigma$, ${}^2\Sigma\,N$; $6\,s\,\sigma\,5\,d\,\sigma\,\pi$, ${}^2\Pi\,A$; $6\,s\,\sigma\,5\,d\,\sigma^2$, ${}^2\Sigma\,B$; $6\,s\,\sigma^2\,p\,\pi$, ${}^2\Pi\,E$ und $6\,s\,\sigma^2\,7\,s\,\sigma$, ${}^2\Sigma\,C$. Der E-Term in BaH würde demnach den A-Termen CaH und SrH entsprechen, was damit im Einklang steht, daß die Übergänge $A-N$ in CaH und SrH dem System $E-N$ in BaH sehr ähnlich gebaut sind. Wir wollen aber die Frage nach der Zuordnung der A-, B- und E-Terme in BaH offen lassen, bis die experimentellen Ergebnisse ergänzt sein werden.

In der Fig. 3 ist auch ein Termschema über MgH mitgenommen, obwohl die Elektronenkonfiguration bei MgH mit denjenigen der Erdalkalihydride nicht übereinstimmt. Der Grundzustand in Al ist nämlich ein $\ldots 3\,s^2\,3\,p\,{}^2P$-Term, warum dem Grundzustand in MgH eine Konfiguration $3\,s\,\sigma^2\,p\,\sigma\,{}^2\Sigma$ zuerteilt werden muß. Außer den schon lange bekannten ${}^2\Pi$-Zuständen ist auch der neue ${}^2\Sigma^*$-Term eingezeichnet worden. Die Prädissoziation in dem oberen ${}^2\Pi^*$-Zustande bei $v = 0$ und $J = 10$ wird vermutlich von diesem ${}^2\Sigma^*$-Term verursacht[2]). Wenn der ${}^3P$-Term auch

---

[1]) R. S. Mulliken, Interpretation of Band Spectra, part III. — [2]) B. Grundström, Nature, l. c.

bei MgH als Prädissoziationsgrenze gewählt wird, bekommt man folgende Dissoziationswerte der unteren $^2\Pi$- und $^2\Sigma$-Zustände: 21000 bzw. 23000 cm^{-1}. Die Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden erhaltenen Werten ist aber bei MgH schlecht. Eine Extrapolation nach Rydberg gibt nur 12500 bzw. 13500, während $\frac{\omega_e^2}{4 x_e \varphi_e} = 16500$ bzw. 18500 cm^{-1} ist.

Tabelle 4. Die Elektronenkonfiguration des MgH und der Erdalkalihydride.

Term	MgH	Term	CaH	SrH	BaH
$^2\Sigma$	$3s\sigma^2 p\sigma$	$N, ^2\Sigma$	$4s\sigma^2 3d\sigma$	$5s\sigma^2 4d\sigma$	$6s\sigma^2 5d\sigma$
$^2\Pi$	$3s\sigma^2 p\pi$	$A, ^2\Pi$	$4s\sigma^2 p\pi$	$5s\sigma^2 p\pi$	$6s\sigma^2 p\pi$
$^2\Sigma^*$	$3s\sigma^2 4p\sigma$	$B, ^2\Sigma$	$4s\sigma^2 p\sigma$	$5s\sigma^2 p\sigma$	$6s\sigma^2 p\sigma$
$^2\Pi^*$	$3s\sigma^2 4p\pi$	$E, ^2\Pi$	$4s\sigma p\sigma\pi$	$5s\sigma p\sigma\pi$	$6s\sigma p\sigma\pi$
		$C, ^2\Sigma$	$4s\sigma p\sigma^2$	$5s\sigma p\sigma^2$	$6s\sigma p\sigma^2$
		$D, ^2\Sigma$	$4s\sigma^2 5s\sigma$	$5s\sigma^2 6s\sigma$	$6s\sigma^2 7s\sigma$

In der Tabelle 4 sind die wahrscheinlichsten Elektronenkonfigurationen des MgH und der Erdalkalihydride angegeben, wobei die ursprünglich von Hulthén[1]) eingeführte Bezeichnungsweise: N, A, B, ... beibehalten worden ist. Der neue $^2\Sigma^*$-Term in MgH ist wahrscheinlich mit dem von Mulliken und Christy vorhergesagten $3s\sigma^2 4p\sigma\ ^2\Sigma$-Term identisch. Die Termaufspaltung q_0 in $^2\Pi^*$ läßt nämlich vermuten, daß $^2\Pi^*$ in einer „pure precession"-Wechselwirkung mit einem $^2\Sigma$-Term steht, der etwa 4000 cm^{-1} tiefer als $^2\Pi^*$ liegt[2]). Die D-Terme der Erdalkalihydride werden in Analogie mit den ähnlich gebauten $^2\Sigma^*$-Termen bei ZnH, CdH und HgH einer Konfiguration $ns\sigma p\sigma^2$ zugeschrieben. Bei den C-Termen muß das H-Elektron nach einem $(n+1)$-Bereich angenommen werden, weil sich nicht gleichzeitig mehr als zwei $p\sigma$-Elektronen in derselben n-Schale befinden können.

Ich bin in erster Linie Herrn Prof. Dr. E. Hulthén für viele und wertvolle Ratschläge großen Dank schuldig. Ebenso möchte ich dem Direktor des Observatoriums in Saltsjöbaden, Herrn Prof. Dr. H. Lindblad, und dem Assistenten Herrn Dr. Y. Öhman die mir mit der Photometrierung einiger Aufnahmen beigestanden haben, herzlich danken.

Für die ökonomische Unterstützung dieser Arbeit bin ich der Lars Hierta-Stiftung zu Dank verpflichtet.

---

[1]) E. Hulthén, Phys. Rev. (2) **29**, 97, 1927. — [2]) R. S. Mulliken u. A. Christy, l. c.

Nachtrag bei der Korrektur. Bald nach der Beendigung dieser Arbeit wurden zwei neue Banden bei $\lambda\lambda$ 4228 und 4201 in Absorption gefunden. Diese Banden sind jetzt als 0—0- und 1—1-Übergänge gedeutet worden. In der 0—0-Bande treten ungewöhnlich große Frequenzstörungen auf. Es wurde danach eine neue Untersuchung angestellt, um zu prüfen, ob diese Banden auch in Emission auftreten. Diese Emissionsuntersuchung ist zusammen mit Herrn G. W. Funke ausgeführt worden. Es wurden dabei nach 4 Stunden Exponierung in einem lichtstarken Plangitter (Disp. 5 Å/mm) schwache Spuren der 1—1-Bande gefunden. Die R- und P-Zweige dieser Bande brechen bei $R(7)$ und $P(9)$ schroff ab, was darauf hindeutet daß der C-Term bei $v = 1$, $K = 8$ prädissoziiert ist.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sowie eine eingehende Beschreibung der Vorgänge der Prädissoziation in dem C-Term des BaH sollen in kurzem veröffentlicht werden.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität, Januar 1936.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Über einen Photoeffekt an dünnen Schichten von Aluminium- und Tantaloxyd.

Von **Gottfried Rosenthal**, zur Zeit in Baltimore.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Februar 1936.)

Es wird ein Photoeffekt an der Al- und Ta-Anode einer elektrolytischen Ventilzelle festgestellt und in Abhängigkeit von den Spannungsdaten gemessen. Er ist bei Tantal sowohl absolut, als auch im Verhältnis zum Rest-(Dunkel-) Strom bedeutend größer als beim Aluminium. Die Messungen reichen für eine Erklärung des Photoeffektes noch nicht aus.

A. Einleitung und Vorversuche.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es, festzustellen, ob an den elektrolytisch erzeugten Oxydschichten auf Aluminium und Tantal ein Photoeffekt zu beobachten sei und was seine Hauptcharakteristika wären. Die Beobachtungen sollten gemacht werden, während die formierte Aluminium- bzw. Tantalelektrode noch an der Formierungsspannung bzw. einem Bruchteil von ihr lag, also im nassen Zustande der Schicht. Es fließt dann noch ein Reststrom durch die Schicht, der exponentiale oder potenzielle Abhängigkeit von der angelegten Spannung besitzt[1]). Ein Photoeffekt muß sich dann in der Weise geltend machen, daß sich bei einer Belichtung dieser Reststrom ändert.

Eine solche Änderung des Reststromes wurde tatsächlich bei der Belichtung mit ultraviolettem Licht beobachtet. Als Lichtquelle diente dabei, wie während der ganzen Versuche, eine Analysenquarzlampe (Hanau), deren Stromstärke zwischen 2,50 und 2,53 Amp. schwankte. Die bei den ersten Versuchen benutzte Al-Elektrode lag waagerecht unter der Oberfläche des Elektrolyten und wurde durch diesen hindurch belichtet. Der Reststrom wuchs bei der Belichtung um rund 10% und stellte sich nach der Entlichtung wieder auf seinen ursprünglichen Wert ein. Der Strom änderte sich nicht ganz trägheitsfrei.

Als Elektrolyt diente während dieser Versuche eine Boraxlösung, die bei Zimmertemperatur gesättigt und dann um das Dreifache verdünnt worden war. Die Schichthöhe des Elektrolyten über der Elektrode bewirkt eine nicht zu vernachlässigende Absorption des ultravioletten Lichtes,

[1]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **91**, 70, 1934.

muß also so niedrig wie möglich gehalten werden. Außerdem mußte jede Temperaturschwankung vermieden werden, da sie die Messung empfindlich störte.

B. Aufbau der Zelle, Meßanordnung.

Aus den Vorversuchen ergab sich folgender Versuchsaufbau.

a) Anordnung von Zelle und Lampe (Fig. 1). Die Zelle wurde nicht direkt unter die Lampe gestellt, sondern kam mit einem Eisbehälter in einen Kasten mit Holzwolle, der neben der Lampe stand. Die mit Weißblech beschlagene Rückwand dieses Kastens wurde bis in Höhe der oberen Kante der Lampe verlängert und schirmte so die Wärmestrahlung des Lampengehäuses weitgehend ab. Für den Eintritt der Strahlen blieb ein Fenster, das mit einer Klappe verschlossen werden konnte, um bequem belichten zu können. Die Strahlen traten seitlich aus der Lampe in waagerechter Richtung aus und wurden von einem hochglanzpolierten Chromspiegel nach unten reflektiert, um die waagerecht liegende Anode der Zelle von oben zu belichten.

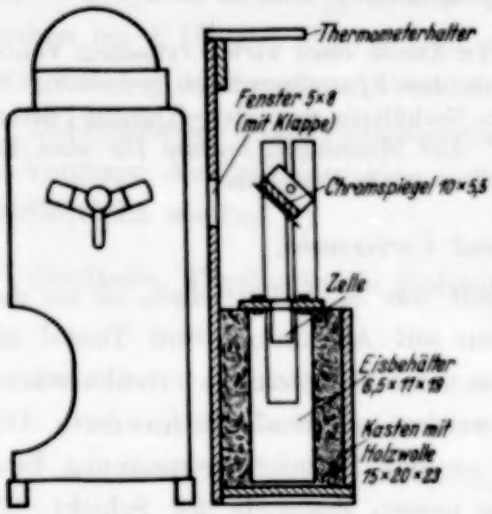


Fig. 1. Versuchsanordnung.

b) Zelle, Anode (Fig. 2). Die Zelle bekam einen Rührer, der den Elektrolyten dauernd an den Gefäßwänden der Zelle und der Anode vorbeiströmen ließ, außerdem ein Thermometer, um dauernd eine Kontrolle über die Temperatur zu haben. Diese schwankte höchstens zwischen + 0,15 und 0,4° C. Die Anode wurde aus Aluminiumfolie geschnitten und so gefaltet, daß sie mit vier Fahnen (3 mm breit) am Deckel der Zelle aufgehängt werden konnte (siehe Fig. 2). Die Längsseiten erhielten einen 2,5 mm breiten Falz, um der Folie in der waagerechten Lage etwas Halt zu geben. Die Fahnen wurden in der von Güntherschulze und Betz angegebenen Weise mit 220 Volt vorformiert. Die belichtete Oberfläche betrug dann 47×25 mm² (11,8 cm²), die gesamte für den Reststrom verantwortliche Oberfläche war 28,2 cm².

Für die Messung mit Tantal stand nur eine Blechscheibe von 4,5 cm Durchmesser zur Verfügung. Sie wurde in der Weise benutzt, daß ein Randstück von 18 mm Höhe rechtwinklig hochgebogen und als Halter mit

220 Volt vorformiert wurde. Als Anodenoberfläche blieben dann bei 1 mm Eintauchtiefe 30,4 cm^2, wovon 15,1 cm^2 der Belichtung zugänglich waren.

c) Gefäß, Deckel (Fig. 2). Die Zelle war in einem viereckigen Glasgefäß von 10 cm Höhe und einem Querschnitt von 7×3 cm^2 untergebracht. Es wurde von einem Pertinaxdeckel verschlossen, der für die Strahlen

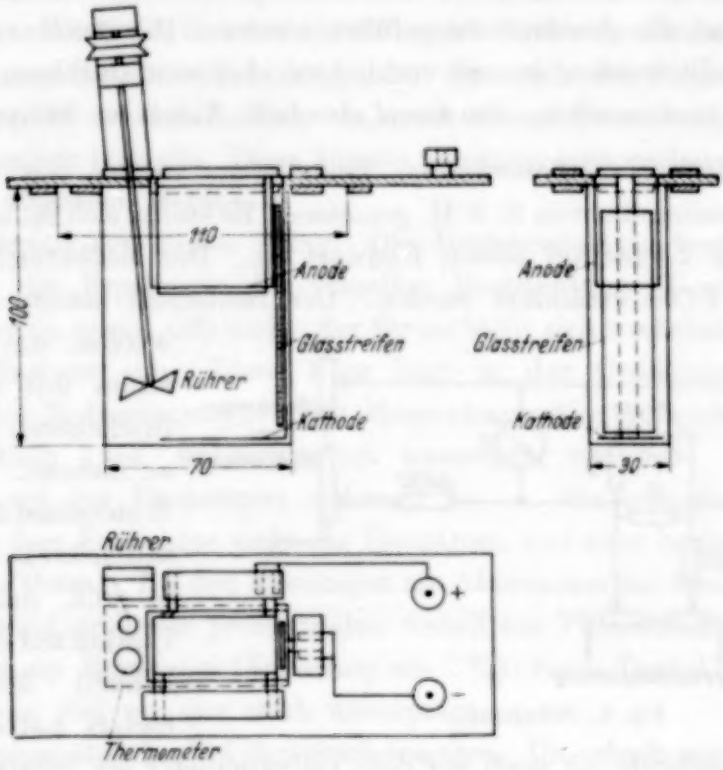


Fig. 2. Aufbau der Zelle.

eine Öffnung von $5{,}4 \times 2{,}6$ cm^2 erhielt und insgesamt so groß (18×7 cm^2) war, daß er auch den Eisbehälter verdeckte und die Zelle in diesem Behälter hielt. Auf dem Deckel wurden die Elektroden durch ihre Fahnen mittels Klemmleisten gehalten. Die Schraubenköpfe dieser Klemmleisten schützte ein von der Unterseite gegengesetzter Pertinaxstreifen gegen Nässe aus dem Eisbehälter. Auf dem Deckel war außerdem der Rührer befestigt, der ebenso wie das Thermometer durch ein Loch im Deckel in die Zelle tauchte.

d) Kathode. Die Kathode, Al- oder Cu-Blech, lag auf dem Boden. Eine Fahne führte von ihr an der Seitenwand hoch zur Klemmleiste, die Fahne war vor dem Kontakt mit der Anode durch einen Glasstreifen geschützt. Die Spannung wurde den Elektroden durch einen Messingstreifen zugeführt, der mit unter eine Fahne festgeklemmt wurde und durch einen isolierten Kupferdraht mit einer Buchse in Verbindung stand.

e) Elektrolyt. Der Elektrolyt war eine auf das vierfache verdünnte, gesättigte Boraxlösung mit geringem Borsäurezuschuß. Es genügte, wenn er 1 mm über der Anode stand. Es war allerdings vorteilhaft, ihn erst nach der Formierung auf diese geringe Höhe abzusaugen; es wurden so Störungen des Reststromes an der Stelle, wo der Elektrolyt die Fahne benutzte, vermieden, denn die Vorformierung der Fahne konnte auch nur bis 1 mm an die Anode herangeführt werden. Die Anode mußte etwas schräg gestellt werden, um zu verhindern, daß sich Gasblasen unter ihrer Unterseite ansammelten, die dann ebenfalls Anlaß zu Störungen waren.

f) Elektrische Meßanordnung. Die Ströme wurden mit dem kleinen Spiegelgalvanometer von S. & H. gemessen. Es stellte sich im aperiodischen Grenzfall in 2,5 sec auf seinen Endwert ein. Der Meßbereich konnte im Verhältnis 1 : 60 verändert werden. Der Reststrom konnte kompensiert werden, um den Photostrom mit einem empfindlicheren Meßbereich zu messen. Der innere Widerstand des Kompensationskreises war dabei so groß, daß er keinen Einfluß auf die Empfindlichkeit des Galvanometers hatte (20000 Ω). Im Strommeßkreis lag noch vor dem Galvanometer ein Schutzwiderstand von 800 Ohm, die Spannung wurde hinter diesem Widerstand mit einer Z-Type von S. & H. gemessen (Fig. 3).

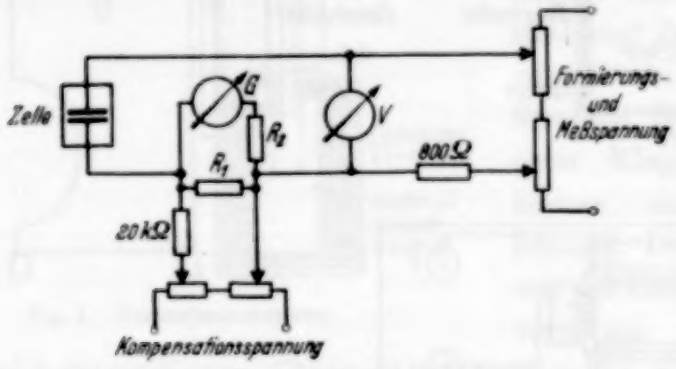


Fig. 3. Schaltung.

C. Der zeitliche Verlauf des Effektes.

Der Einfluß der Trägheitserscheinungen mußte mindestens soweit festliegen, daß eine reproduzierbare Messung der Ströme garantiert war. Die Trägheit ist beim Tantal anders als beim Aluminium und wird von der Formierungs- und Meßspannung und von Verunreinigungen des Elektrolyten stark beeinflußt. Etwaige Verunreinigungen spielen überhaupt bei der Messung des Photostromes eine noch größere Rolle als bei der Messung des Reststromes allein. Besonders beim Aluminium, wo der Photostrom nur ein kleiner Bruchteil des Reststromes ist, wird dieser leicht durch Schwankungen des Reststromes, die von Verunreinigungen herrühren, unmeßbar gemacht oder ganz von diesen verdeckt.

a) Registrierung. Um den zeitlichen Verlauf des Zellenstromes zu verfolgen, wurden zwei Registrieraufnahmen an der mit $U_f = 118$ Volt formierten Ta-Zelle bei Meßspannungen von 95 Volt und 60 Volt und an der bei 120 Volt formierten Al-Zelle bei 60 Volt Meßspannung gemacht.

Als Registrierinstrument diente dabei ein Zeisssches Schleifengalvanometer, das mit dem Meßkreis des Spiegelgalvanometers in Reihe geschaltet war. Die Schleife wurde in 40 cm Abstand vom Okular auf einem Spalt von 1 mm Breite abgebildet, unter dem sich das Registrierpapier (Bromsilberpapier mit mm-Teilung von Leonar) mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 2 cm/sec bewegte. Diese konnte an einem entsprechend geeichten Tachometer abgelesen werden.

b) Ergebnisse der Registrierung. Die Registrierungen bestätigten im wesentlichen die Ergebnisse der visuellen Beobachtung: Besondere Unregelmäßigkeiten zeigen sich nicht; der Strom stellt sich zunächst in ~ 1 sec auf seinen Endwert ein. Diese 1 sec liegt in der Größenordnung der Dämpfung des Meßinstruments. Der Momentananstieg vollzieht sich also sicher innerhalb 1 sec, wahrscheinlich wesentlich schneller. Nach dem Belichten steigt der Photostrom während 25, . . ., 30 sec noch ein Stück an und nach dem Entlichten sinkt der Reststrom, und zwar beides im Mittel um denselben Betrag. Bei den Messungen am Aluminium hat diese Änderung einen bedeutend größeren prozentualen Anteil am Photostrom (Änderung um 23%) als am Reststrom (Änderung um 3%); beim Tantal ist die zeitliche Änderung viel weniger stark ausgeprägt.

c) Sonstiges über die Trägheitserscheinungen. Unterhalb von rund 70% der Formierungsspannung erfolgt beim Tantal die Einstellung des Stromes praktisch trägheitsfrei innerhalb der durch die Meßanordnung gegebenen Grenzen der Beobachtung. Der Lichtzeiger schwankt leicht im Rhythmus der kleinen Schwankungen in der Helligkeit der Lampe. Bei Meßspannungen unterhalb 25% der Formierungsspannung scheint die Trägheit wieder zuzunehmen. Bei hohen Spannungen ist auch beobachtet worden, daß der Strom beim Belichten nach schnellem Erreichen des ersten Maximalwertes etwas sinkt und beim Entlichten entsprechend steigt.

Beim Aluminium steigt der Photostrom in der Nähe der Formierungsspannung während rund 30 sec langsam, leicht schwankend auf seinen Endwert, bei 80% der Formierungsspannung steigt er stetig in rund 25 sec, was sich bei sinkender Spannung auf 15 sec vermindern kann. Bei 30% der Formierungsspannung beginnt die Tendenz, beim ersten Belichten nach rückwärts zu schlagen und beim Entlichten in Richtung des wachsenden Stromes; das geht so weit, daß bei weiter sinkender Spannung beim ersten

Belichten der Zeiger heftig, oft bis in das Negative schlägt. Beim zweiten Belichten ist diese Tendenz bedeutend geringer oder fehlt ganz. Der Strom steigt dann in rund 30 sec auf seinen Endwert.

d) Beobachtung bei höheren Spannungen. Der Reststrom zeigte die Tendenz, nach der ersten Belichtung stets auf einen etwas größeren Wert zu steigen. Geht man von der Formierungsspannung aus schrittweise zu kleineren Spannungen über und mißt jedesmal den Reststrom, z. B. bei 120, 110, . . ., 70, 60 Volt und verfolgt denselben längere Zeit, so steigt er über ~ 10 min etwas an. Im geschilderten Fall:

0	2	4	6	8	10 min
96,6	98,9	100,2	101,5	102,2	102,4

(Temperatur 0,61 bis 0,60° C.)

Der Reststrom wächst also nach dem Einstellen der Meßspannung noch etwas, mit der Zeit immer langsamer. Durch die Belichtung wird dieser Vorgang plötzlich ausgelöst.

Wird die Zelle jedoch nach der Messung wieder auf Formierungsspannung umgeschaltet und nach einiger Zeit die Messung unter gleichen Bedingungen wiederholt, so ergeben sich dieselben Werte, z. B. für Tantal, mit 123 Volt formiert und bei 30 Volt gemessen:

Nach 20	40	66 Stunden
I_r von 1,6	1,5	1,8
I_{ph} von 14,2	14,7	14,3

D. Ergebnisse der Messungen.

a) Meßmethode. Vor Messung der Abhängigkeit des Rest- und Photostromes von den Formierungsbedingungen wurde jede Zelle 24 Stunden oder länger mit 10 Volt beginnend formiert. Von der Meßspannung stufenweise abwärts gehend wurde erst der Reststrom gemessen, nachdem 5 min auf seine Konstanz gewartet worden war, dann belichtet, nach 30 sec der Photostrom gemessen, entlichtet und nach 30 sec wiederum der Reststrom abgelesen. Dies wurde jeweils mindestens zwei- bis dreimal durchgeführt, wobei die erste Belichtung nicht gewertet wurde. Wenn wünschenswert, wurde nach dem Ablesen des Reststromes dieser zum großen Teil kompensiert, ein größerer Meßbereich eingestellt, mit diesem in der geschilderten Weise der Photostrom zwei- bis dreimal abgelesen, zum Schluß mit dem ursprünglichen Meßbereich der Reststrom noch einmal kontrolliert.

Nach Beendung einer Meßreihe wurde die Zelle auf eine höhere Spannung weiterformiert und bei dieser die gleiche Messung durchgeführt. Auf diese Weise sollten individuelle Eigenarten einer Zelle besser erkannt und eliminiert werden, was sich später als nicht nötig herausstellte.

b) Aluminium, Reststrom. Für den Reststrom des Al ergab sich die von Güntherschulze und Betz[1]) festgestellte Abhängigkeit:

$$i = a \cdot u^b \qquad \text{bzw.} \qquad i = A \cdot \mathfrak{E}^b. \tag{1}$$

Nur trat insofern ein anderes Verhalten ein, als der Exponent bei höheren Spannungen schon um 12% größer war, als er von Güntherschulze und Betz festgestellt worden war. Bei geringeren Spannungen trat zwar

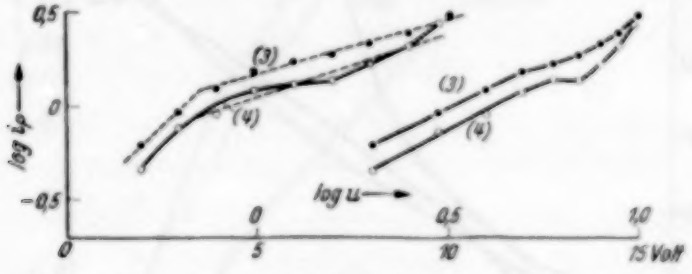


Fig. 4. Photostrom Aluminium. Formierungsspannung 10 Volt.

auch der Knick — also Änderung des Exponenten — auf, aber schon bei höheren Spannungen und derart, daß der Exponent bei kleineren Spannungen kleiner war als bei größeren, also umgekehrt wie bei den früheren Messungen von Güntherschulze. Es ergab sich:

Tabelle 1. Exponenten der Reststromabhängigkeit bei Al.

Formierungsspannung	Gültigkeitsbereich	Exponent	
120 (5)*	40—80	2,86	
	20—40		2,14
122 (1)	40—80	3,04	
	10—40		(2,78)
82,7 (4)	40—65	2,96	
	10—40		2,05
59,5 (3)	30—50	3,23	
	10—30		2,16
25,0 (3)	8—18	5,50	
	im Mittel:	3,19 ± 0,3	2,12 ± 0,07

*) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Nummer der Zelle.

Bei noch geringeren als den angegebenen Spannungen weichen die Ströme noch stärker ab, und zwar nach oben. Die obere Grenze ist durch

[1]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. 91, 70, 1934.

Eintritt des Gittergleitens, also Beginn von Ionenströmung, bedingt. Seltsam ist, daß Zelle (1), bei der dem Elektrolyt keine Borsäure zugesetzt war, ein abweichendes Verhalten zeigte; der Exponent unterhalb des Knickes ist bedeutend größer und liegt in der Größenordnung des von Güntherschulze und Betz angegebenen Exponenten. Dieses Verhalten wurde auch bei der Formierung dieser Zelle mit 25 und 75 Volt beobachtet.

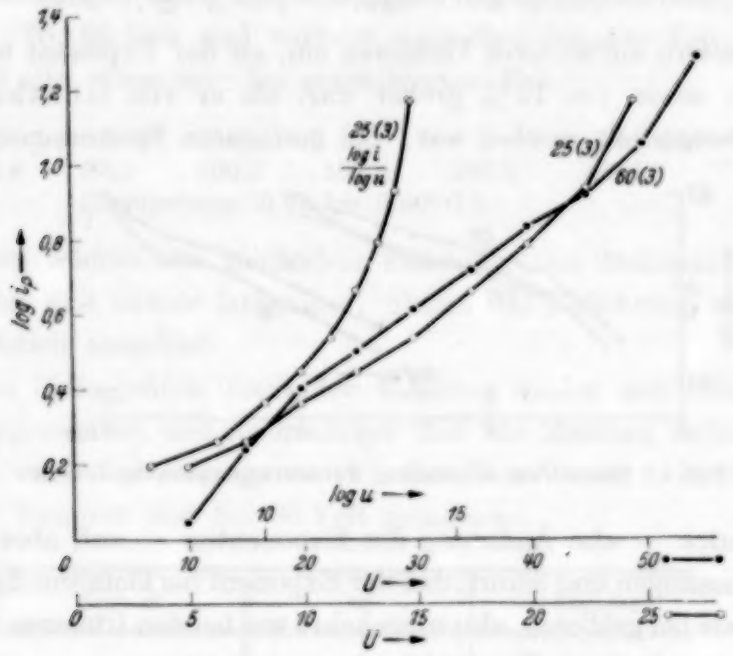


Fig. 5. Photostrom Aluminium, Formierungsspannung 25,0 und 59,5 Volt.

Für eine Formierungsspannung von 10 Volt wurde ebenfalls die von Güntherschulze und Betz festgestellte Bedingung:

$$i = a \cdot e^{bu}; \qquad i = a \cdot e^{B\mathfrak{E}} \tag{2}$$

erhalten, wiederum abweichend hatte die Kurve einen Knick bei 5 Volt.

Tabelle 2. Exponenten der Reststromabhängigkeit des Al bei $U_f = 10$ Volt.

Nr. der Zelle	Gültigkeitsbereich	Exponent	
(3)	5—9 Volt	0,178	
	2—5		0,126
(4)	5—9	0,178	
	2—5		0,147

Eine Darstellung dieser Kurven durch $i = a \cdot u^b$ ist nicht möglich.

c) Aluminium, Photostrom. Die Darstellung des Photostromes durch ein empirisches Gesetz ist leider nicht ebenso klar. Eine Darstellung durch $i = a \cdot e^{bu}$ ist zwar innerhalb eines gewissen Bereiches möglich, es treten

aber in noch stärkerem Maße Knicke und Unregelmäßigkeiten auf, nach oben zu jedoch später als die Abweichungen beim Reststromgesetz durch Ionenstrom; d. h. der Photostrom ist auch noch im Gebiet der Ionenströmung zu beobachten (siehe Fig. 5 und 6). Abweichungen des Photostromes

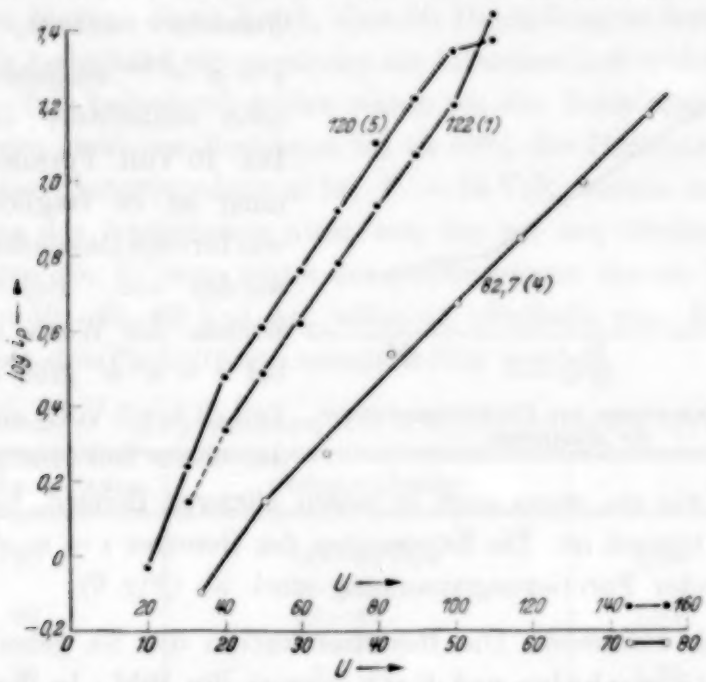


Fig. 6. Photostrom Aluminium, Formierungsspannung 82,7 und 120 Volt.

treten hier meist nur direkt bei der Formierungsspannung auf und dann meist so, daß der Photostrom zu groß ist. Bei der Darstellung bleibt die Wahl zwischen den beiden Gesetzen:

$$i = a \cdot u^b \quad \text{und} \quad i = a \cdot e^{bu}.$$

Trotz der Knicke bei niederen Spannungen ist dem letzteren der Vorzug zu geben. Die Darstellung durch $i = a \cdot u^b$ ergibt die typisch leicht gewölbten Kurven, die ein Zeichen dafür sind, daß dieses Gesetz eben nicht erfüllt wird.

Tabelle 3. Exponenten des Photostromgesetzes für Al.

Formierungsspannung	Gültigkeitsbereich	Exponent	
10 (4)	3— 9 Volt		0,75
10 (3)	4— 10		0,68
25 (3)	5— 15	0,34	
	15— 25		0,51
59,5 (3)	10— 20	0,35	
			0,21
82,7 (3)	15— 35	0,29	
	35— 80		0,19
122 (1)	40—100		0,146
120 (2)	40—100		0,145

In diesem Falle ist schon die Darstellung mit den einwandfrei auftretenden Knicken, im übrigen aber ungekrümmten Kurventeilen vorzuziehen. Bei 82,7 und 120 Volt Formierungsspannung kommt überhaupt nur die Darstellung durch $i = a \cdot e^{b\,u}$ in Frage. Es wurden auch andere Formeln versucht, so z. B. $i = a \cdot e^{b\sqrt{u}}$, sie geben aber eine noch schlechtere Darstellung. Bei 10 Volt Formierungsspannung ist es fraglich (Fig. 7), was für eine Darstellung gewählt werden soll. Bei $i = a \cdot e^{b\,u}$ streuen die Werte sehr stark, bei $i = a \cdot u^b$ gibt der untere Teil (2 bis 5 Volt) eine Gerade, der obere Teil eine geschweifte Kurvenform, wie sie, wenn auch in einem kürzeren Bereich, beim Photostrom des Ta typisch ist. Die Exponenten des Gesetzes $i = a \cdot e^{b\,u}$ nehmen mit zunehmender Formierungsspannung stark ab (Fig. 6).

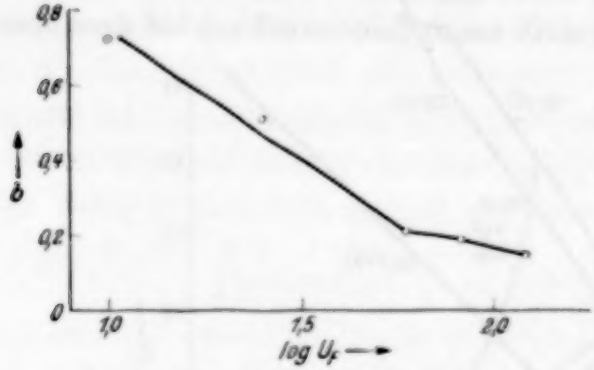


Fig. 7. Exponenten des Photostromgesetzes für Aluminium.

d) Tantal, Reststrom. Die Reststromkurven des Ta geben ebenfalls das von Güntherschulze und Betz festgestellte Bild. In ihrem oberen Teil gilt $i = a \cdot e^{b\,u} = a \cdot e^{B\,\mathfrak{E}}$, nur tritt auch hier wie schon beim Al der Knick früher auf. Unterhalb des Knickes ist es fraglich, ob $i = a \cdot e^{b\,u}$ oder $i = a \cdot u^b$ zu wählen ist. Die Kurve für 120 Volt Formierungsspannung gibt für Spannungen unter 10 Volt in jedem Falle zu kleine Werte. Der untere Teil der Kurve für 25 Volt Formierungsspannung ist bestimmt nicht durch $i = a \cdot u^b$ darzustellen. Die Meßpunkte dicht unterhalb der Formierungsspannung weichen stark nach zu großen Werten ab.

Tabelle 4. Exponenten des Reststromgesetzes für Ta.

Formierungsspannung	Gültigkeitsbereich	Exponent	
120	65—120 Volt	0,0511	
	30— 65		0,0168
60	30— 55	0,103	
	10— 30		0,0605
25	3— 19	0,183	
	8— 8		(0,068)
	Für $i = a \cdot u^b$		
123	20— 50 Volt	2,7	
60	10— 25	4,2	
10	2— 10	6,2	

Die Exponenten dieses Gesetzes wären also um rund 30% größer als die von Güntherschulze und Betz gemessenen.

e) Tantal, Photostrom. Der Photostrom des Tantals ist im Gegensatz zu Al eindeutig durch die Beziehung $i = a \cdot u^b$ darzustellen. Zwar haben auch diese Kurven einen Knick, aber die Darstellung ist trotzdem eindeutig, da sich Ta bedeutend störungsfreier als Al messen ließ und die Photoströme hier zum Teil bedeutend größer waren als die Restströme; bei niedrigen Spannungen sinkt der Reststrom bis zu 50% des Photostromes. Die Darstellung der Photostromkurven für $U = 10$ Volt weicht trotz des anderen Verhaltens des Reststromes nicht von der bei den übrigen Formierungsspannungen ab. Seltsam mutet der geschwungene oberste Teil der Kurven bei $U_F = 10$, 25, 60 Volt an, während oberhalb von 100 Volt bei $U^F = 120$ Volt die Photoströme unregelmäßig werden.

Tabelle 5. Exponenten des Photostromgesetzes für Ta.

Formierungsspannung	Gültigkeitsbereich	Exponent	
120	50—90 Volt	2,58	
	10—50		1,43
60	22—45	1,97	
	5—22		1,25
25	9—18	1,95	
	1,5— 9		0,88
10	2— 6,5	1,15	
	(1—2)		0,57

Die Exponenten werden also kleiner mit abnehmender Formierungsspannung, d. h. der Photostrom sinkt um so schneller, je höher die Formierungsspannung ist.

Der Gesamtstrom läßt sich beim Ta nicht mehr durch eine klare Beziehung wiedergeben. Es wird hier also deutlich, daß der Photostrom einer eigenen Gesetzmäßigkeit folgt.

f) Verhältnis I_p zu I_r (Fig. 9). Dieses Verhältnis ließ sich bisher nicht durch eine einfache Gleichung ausdrücken. Es hat aber vor allen Dingen praktisches Interesse. Es ist deswegen $\lg \frac{I_p}{I_r}$ dargestellt über $\frac{U_F}{U_M}$.

Bei Aluminium läßt sich eine besondere Regelmäßigkeit überhaupt nicht feststellen. Oberhalb 0,5 zeigt sich eine Formierung mit 10 Volt als das Günstigste in bezug auf dieses Verhältnis, unterhalb eine mit 60 Volt. Im allgemeinen steigt das Verhältnis mit abnehmender Spannung.

Bei Tantal steigt das Verhältnis rasch mit fallender Spannung. Bei 0,75 ist es schon 1 : 1 und bei 0,5 ist der Photostrom bereits zehnmal so

groß wie der Reststrom. Im allgemeinen liegen die Punkte alle in einer schmalen Zone, nur die Formierung mit 120 Volt weicht im linken Teil

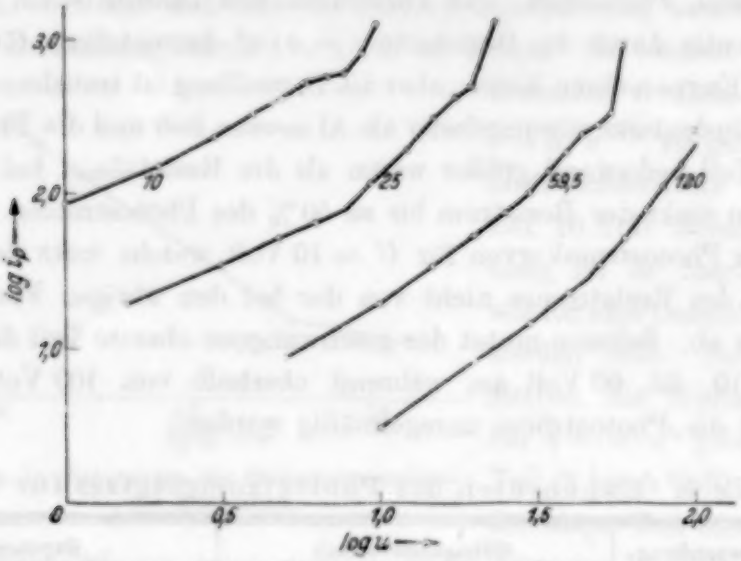


Fig. 8. Photostrom Tantal, Formierungsspannung 10, 25, 59,5 und 120 Volt.

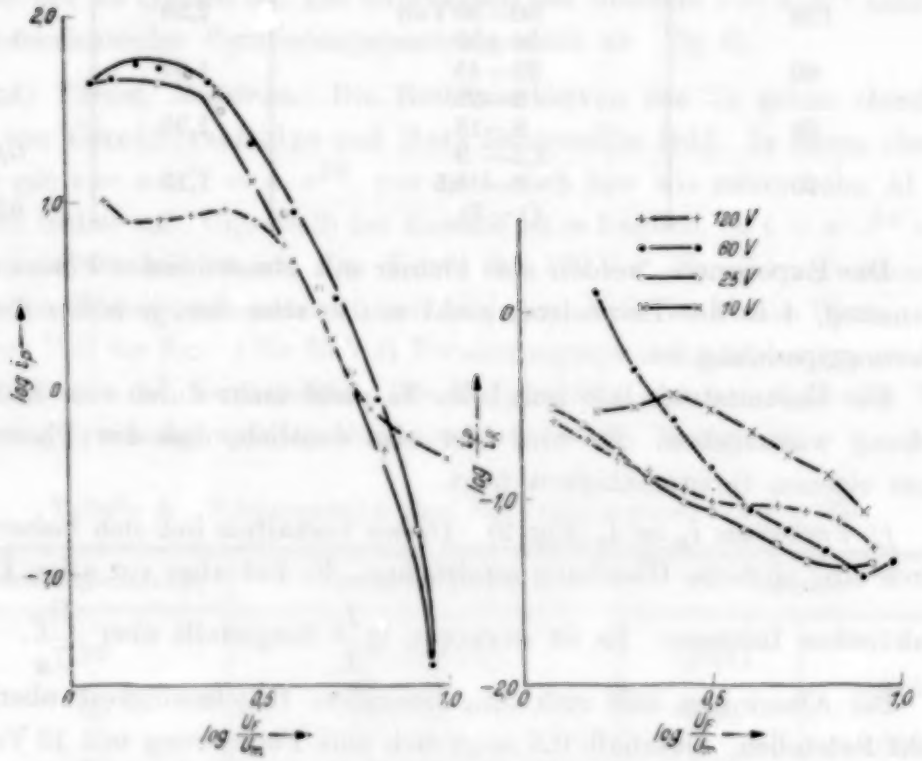


Fig. 9. Verhältnis Photostrom zu Reststrom, aufgetragen über dem Verhältnis Formierungsspannung zu Meßspannung (links Ta, rechts Al).

der Kurve ab. Für die Formierung mit 10 Volt ist bei 2 Volt $I_p = 148$, $I_r \sim 0$.

g) Die Konstante a. Die Konstante a ist nicht näher untersucht worden. Sie ist stark von kleinsten, kaum mehr zu beherrschenden Verunreinigungen[1]) abhängig. Für I_p hätte sie auch nur Sinn, wenn sie auf eine definierte Strahlungsintensität bezogen werden könnte und ihre Abhängigkeit von dieser Intensität feststand. Für die Diskussion der Stromspannungskurven schien vor allem die Feststellung des überhaupt auftretenden Gesetzes und das Verhalten des Exponenten wichtig. Um aber einen Überblick über die absolute Größe des Photostromes zu geben, sind für Ta und Al die Beträge von I_p für 75 und 25% der Formierungsspannung angegeben, wobei sich die Versuchsbedingungen aus Fig. 1 und Abschnitt B ergeben.

Tabelle 6. Photoströme bei 75 und 25% der Formierungsspannung (in 10^{-9} Amp.)

	Formierungsspannung	I_p bei = U_F 75% bezw. 25% von U_F	
Tantal	120	145	14
	60	230	33
	25	420	63
	10	580	188,3
Aluminium	120	16,3	1,7
	82,7	8,4	1,1
	59,5	8,3	1,7
	25	3,4	1,7
	10	1,8	0,7

Man sieht, daß der Photostrom bei Tantal bedeutend größer ist als beim Aluminium. Bei Ta steigen die Absolutwerte mit abnehmender, bei Al mit zunehmender Formierungsspannung.

h) Elektrolyt, Konzentration. Weiterhin wurde die Einwirkung des Elektrolyten auf den Photoeffekt untersucht. Konzentrationsänderung von 6 bis 50% der Formierungslösung hatte praktisch keinen Einfluß.

Tabelle 7. Einfluß der Konzentration des Elektrolyten auf den Photoeffekt.

Konzentration in %	Ta, 20 Std. mit 123 Volt formiert, bei 30 Volt	
	I_r	I_p
54	2,5	14,8
25	1,5	14,2
12,5	1,8	13,6
6,25	1,5	14,2

[1]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **91**, 84, 1934.

Dabei beziehen sich die Prozente auf den Anteil einer bei Zimmertemperatur gesättigten Boraxlösung mit Borsäurezuschuß am Elektrolyten. Die Messungen wurden dann mit rund 25%iger Lösung durchgeführt.

i) Anfärben des Elektrolyten. Anfärbung mit Tetrajodfluorescein brachte keine Vergrößerung des Photoeffektes. Es wurde gemessen, nachdem Ta 12 Stunden auf 123 Volt mit ungefärbtem Borax formiert worden war, bei 60 Volt:

I_r	I_p	% Farblösung
5,3	50	0
5,3	5,9	0,009 5
5,3	37	0,004 75
5,3	48	0 nach Neuauffüllen eines ungefärbten Elektrolyten.

Daraus ist zu ersehen, da gleichzeitig der Reststrom ungeändert blieb, daß das Anfärben mit diesem Farbstoff keinen Einfluß auf die Schicht hat, keine Vergrößerung des Photoeffektes bringt, sondern höchstens eine Absorption der wirksamen Strahlen.

k) Belichtung durch eine Glasscheibe. Um einen orientierenden Überblick darüber zu bekommen, wie weit das UV. am Photoeffekt beteiligt ist, wurde die Zelle durch eine Glasscheibe belichtet (handelsübliche, abgewaschene Photoplatte). Es zeigte sich:

Spannung	I_r	I_p ohne Scheibe	I_p mit Scheibe
70	21,8	67,5	2,0
50	6,2	32,8	0,8

(Tantal mit 122 Volt formiert).

Das Maximum der Empfindlichkeit liegt also jenseits, die langwellige Grenze diesseits der Absorptionsgrenze des Glases.

E. Schlußbetrachtung.

Das vorliegende Material reicht bei weitem noch nicht zu einer endgültigen Deutung dieses Photoeffektes. Sie könnte auch nur im Zusammenhang mit einer Theorie des Reststrommechanismus in den Ventiloxydschichten gegeben werden. Güntherschulze und Betz schreiben vor allem beim Al Raumladungen eine wesentliche Rolle zu[1]). Die Erscheinungen, die in C, d) und vielleicht auch e) geschildert sind, können so gedeutet

[1]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **92**, 373, 1934.

werden, daß eine Veränderung dieser Raumladungen durch eine Belichtung stattfindet, so daß auf diese Weise, durch Verringerung der strombegrenzenden Raumladung, eine Deutungsmöglichkeit für die Entstehung des Photostromes gegeben wäre. Dem widerspricht, daß dort, wo beim Reststrom (Al) das $i = a \cdot u^b$-Gesetz auftritt, der Photostrom dem Gesetz $i = a \cdot e^{bu}$ folgt, für das Güntherschulze und Betz[1]) Elektronenvermehrung durch Stoßionisation als eine Deutungsmöglichkeit ansehen — und umgekehrt beim Tantal.

Die Möglichkeit des Eingriffs einer Belichtung in Stoßionisationsvorgänge kann auch nicht von der Hand gewiesen werden. Ist das wechselseitige Auftreten dieser beiden Gesetze dadurch zu erklären, daß prinzipiell beide Vorgänge nebeneinander auftreten und einmal der eine, dann der andere die Hauptrolle übernimmt? Vielleicht bringt eine nähere Untersuchung des Photoeffektes in bezug auf die Abhängigkeit des Photostromes von der Intensität des eingestrahlten Lichtes, vor allem aber eine Untersuchung der spektralen Empfindlichkeit abhängig von Formierungsdaten auch etwas Licht in die Entstehungsgeschichte des Reststromes. Sind Ionisationsvorgänge beteiligt, so müssen sich spätestens bei Unterschreiten der Ionisationsspannung sprunghafte Änderungen, sowohl in der $U-I$-Charakteristik, als auch in der spektralen Empfindlichkeit des Photostromes zeigen, und es wird sich herausstellen, ob die beobachteten Knicke in der $U-I$-Charakteristik dem Ausfall einer solchen Ionisationsstufe zuzuschreiben sind.

Beim Abschluß der Arbeit möchte ich vor allem Herrn Privatdozent Dr. Sewig für die Anregung, ihm, wie auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze für die Ermöglichung dieser Arbeit und die Unterstützung durch zahlreiche, wertvolle Anregungen und Ratschläge danken, sowie Herrn Prof. Dr. Luther für die Überlassung des Schleifengalvanometers nebst Zubehör. Meinen verstorbenen Freund, cand. phys. Hans Reichardt Scheffer, erreicht leider ein Dank für die Hilfe beim Protokollieren der Versuche, die er trotz eigener starker Belastung mit Arbeit bereitwilligst zur Verfügung stellte, nicht mehr.

Baltimore, Md. USA., am 5. November 1935.

---

[1]) A. Güntherschulze u. Hans Betz, ZS. f. Phys. **92**, 373, 1934.

Eine Bemerkung über die Abschirmungsdublette der Röntgenspektren.

Von **Arne Eld Sandström** in Uppsala.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Februar 1936.)

Wenn die relativen Energien der Niveaus aus einer Kante und Emissionslinien ausgerechnet werden, zeigen die $\sqrt{\nu/R}$-Differenzen der Abschirmungsdublette einen Verlauf, in dem die ausgeprägten Sprünge der $\sqrt{\nu/R}$-Differenzen der $L_{\mathrm{I}}\,L_{\mathrm{II}}$-Kanten ganz verschwunden sind.

Während der letzten Jahre sind Untersuchungen[1]) ausgeführt worden, die gezeigt haben, daß die Röntgenabsorptionskanten Übergänge von dem betreffenden Niveau nach dem ersten nicht vollbelegten Niveau darstellen, nach welchem Übergänge gemäß den Auswahlregeln erlaubt sind. Daraus folgt, daß Elektronen aus zwei Niveaus, die ein Abschirmungsdublett

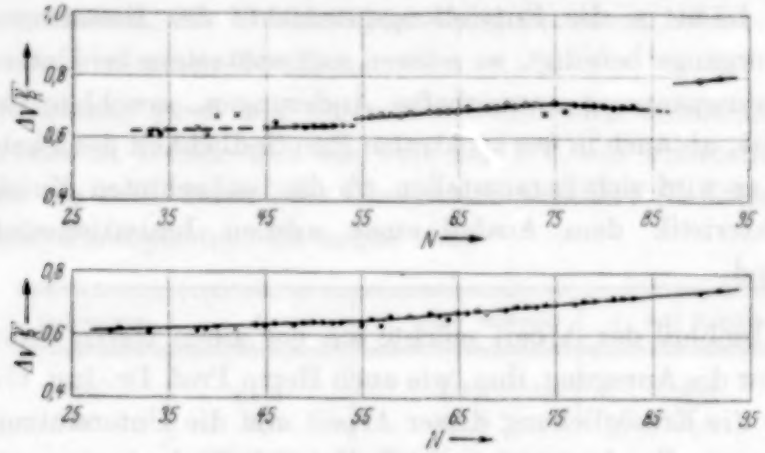


Fig. 1.
Obere Kurve: $\sqrt{\nu/R}$-Differenzen der $L_{\mathrm{I}}\,L_{\mathrm{II}}$-Kanten.
Untere Kurve: $\sqrt{\nu/R}$-Differenzen der $L_{\mathrm{I}}\,L_{\mathrm{II}}$-Niveaus.

ausmachen, nicht nach einem und demselben äußeren Niveau übergehen können. Mithin geben die $\sqrt{\nu/R}$-Differenzen der Kanten nicht die $\sqrt{\nu/R}$-Differenzen der Abschirmungsdublette.

Heutzutage liegen gute Bestimmungen der Wellenlängen der L_{I}- und L_{II}-Kanten vor. Die Veränderungen der hieraus berechneten $\sqrt{\nu/R}$-Differenzen dieser Kanten mit der Atomnummer werden durch die obere Kurve

[1]) Arne Sandström, ZS. f. Phys. **66**, 784, 1930; M. Siegbahn, ebenda **67**, 567, 1931; Arne Sandström, Dissertation, Nov. Act. Reg. Soc. Scient. Ups. (4) **9**, Nr. 11, 47, 1935.

in Fig. 1 illustriert. Für die Elemente 33 Se bis 34 As, 46 Pd bis 52 Te und 74 W bis 92 U sind die Werte aus Bestimmungen des Verfassers[1]), die Werte von 56 Ba bis 73 Ta aus den älteren Bestimmungen von Coster, Nishina und Werner erhalten. Bei den Elementen 38 Sr bis 42 Mo wurden die vom Verfasser gefundenen Werte der L_{II}-Kante und die von Coster und Mulder erhaltenen Werte der L_I-Kante benutzt[2]). Wie man sieht, treten Diskontinuitäten und kleine Sprünge auf, deren Erklärung leicht einzusehen ist. Wenn z. B. die Elektronen aus dem L_I-Niveau bei dem Absorptionsprozeß nach einem Niveau übergehen sollten, das gerade vollbelegt worden ist, sind sie gezwungen, nach dem nächsten erlaubten Niveau zu springen, aber zur selben Zeit geschieht keine Veränderung des Endniveaus der Elektronensprünge aus dem L_{II}-Niveau, und es resultiert eine sprungweise Veränderung der $\sqrt{\nu/R}$-Differenzen.

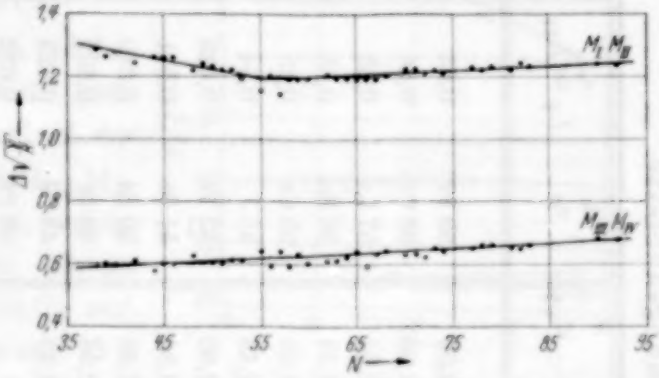


Fig. 2. $\sqrt{\nu/R}$-Differenzen der M-Abschirmungsdublette.

Um die Energiedifferenzen der Niveaus zu ermitteln, wird von Siegbahn[3]) die folgende Methode benutzt. Der Energiewert einer gut bestimmten Absorptionskante wird als Energiewert des entsprechenden Niveaus genommen und alle die übrigen Niveaus mit einziger Benutzung von Emissionslinien daraus berechnet. Die Energieniveaus müssen dann immer die richtigen Frequenzabstände zueinander haben. Am besten wird der Energiewert der L_{III}-Kante für den des L_{III}-Niveaus benutzt und zum Ausgangsniveau für die Berechnungen verwendet. Die $\sqrt{\nu/R}$-Differenzen der Niveaus, die Abschirmungsdublette darstellen, sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Diese Werte stammen alle aus Niveauwerten, die mit der L_{III}-Kante als Grundniveau berechnet sind. Für die Elemente 29 Cu bis 52 Te wurden vom Verfasser[4]) berechnete Niveauwerte benutzt, und

---

[1]) Arne Sandström, Nov. Act. Reg. Soc. Scient. Ups. (4) **9**, Nr. 11, 1935. — [2]) Die älteren Werte finden sich sämtlich in M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl., Berlin, Jul. Springer, 1930, Tabelle 118, S. 275. — [3]) M. Siegbahn, ZS. f. Phys. **67**, 567, 1931. Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl., Berlin, Jul. Springer, 1930, S. 336. — [4]) Arne Sandström, Dissertation, Nov. Act. Reg. Soc. Scient. Ups. (4) **9**, Nr. 11, 1935, Tabelle 45, S. 71.

Tabelle 1. $\Delta\sqrt{\nu/R}$ der Abschirmungsdublette.

	$L_I - L_{II}$	$M_I - M_{II}$	$M_{III} - M_{IV}$	$N_I - N_{II}$	$N_{III} - N_{IV}$	$N_V - N_{VI}$		$L_I - L_{II}$	$M_I - M_{II}$	$M_{III} - M_{IV}$
92 U	0,75	0,68	1,24	0,63	1,17	2,03	59 Pr	0,65	0,63	1,19
90 Th	0,74	0,68	1,24	0,62	1,20	2,08	58 Ce	0,66	0,59	1,19
83 Bi	0,72	0,66	1,23	0,61	1,21	2,24	57 La	0,63	0,64	1,14
82 Pb	0,72	0,65	1,24	0,63	1,21	2,28	56 Ba	0,65	0,59	1,20
81 Tl	0,72	0,65	1,22	0,60	1,23	2,35	55 Cs	0,63	0,64	1,15
79 Au	0,71	0,66	1,23	0,59	1,24	2,46	53 J	0,64	0,61	1,19
78 Pt	0,71	0,66	1,22	0,60	1,27	2,60	52 Te	0,639	0,611	1,202
77 Ir	0,70	0,65	1,23	0,61	1,23	2,56	51 Sb	0,641	0,598	1,220
74 W	0,70	0,64	1,21	0,58	1,25	2,68	50 Sn	0,640	0,602	1,231
73 Ta	0,69	0,65	1,22	0,62	1,22	2,64	49 In	0,639	0,604	1,239
72 Hf	0,69	0,62	1,21	0,61	1,20	2,63	48 Cd	0,629	0,627	1,218
71 Cp	0,69	0,63	1,22	0,54	1,23		46 Pd	0,635	0,598	1,259
70 Yb	0,68	0,63	1,22	0,60	1,21		45 Rh	0,628	0,600	1,260
68 Er	0,67	0,64	1,20	0,54	1,15		44 Ru	0,632	0,576	1,260
67 Ho	0,68	0,63	1,19	0,60	1,23		42 Mo	0,616	0,611	1,241
66 Dy	0,67	0,59	1,19	0,56	1,19		40 Zr	0,624	0,596	1,279
65 Tb	0,67	0,64	1,19	0,57	1,23		39 Y	0,618	0,601	1,262
64 Gd	0,65	0,62	1,19				38 Sr	0,613	0,591	1,286
63 Eu	0,66	0,61	1,19				33 As	0,608		
62 Sa	0,67	0,61	1,20				30 Zn	0,620		
60 Nd	0,66	0,60	1,19				29 Cu	0,612		

die Werte der Elemente 53 J bis 92 U wurden einer zusammenfassenden Tabelle von Siegbahn[1]) entnommen.

Die untere Kurve in Fig. 1 stellt den Verlauf der $\sqrt{\nu R}$-Differenz der L_{I}- und L_{II}-Niveaus dar. Wie ersichtlich, sind die Sprünge und Diskontinuitäten der entsprechenden Kurve der L_{I}- und L_{II}-Kanten ganz verschwunden. Die Kurve zeigt einen geradlinigen Verlauf mit einem kleinen Knick zwischen 54 Xe und 55 Cs.

Die Verhältnisse stellen sich bei den übrigen Abschirmungsdubletten ganz analog. In Fig. 2 ist der Verlauf der $\sqrt{\nu/R}$-Differenz bei $M_{\mathrm{I}}\,M_{\mathrm{II}}$ und $M_{\mathrm{III}}\,M_{\mathrm{IV}}$ wiedergegeben. Auch hier tritt, wenigstens bei $M_{\mathrm{III}} - M_{\mathrm{IV}}$, ein kleiner Knick zwischen 54 Xe und 55 Cs auf. Die Kurventeile zwischen 55 Cs und 92 U sind parallel. Bei den N-Dubletten dagegen sind keine Teile der Linien miteinander parallel (Fig. 3). Hier war es bei $N_{\mathrm{I}}\,N_{\mathrm{II}}$ und $N_{\mathrm{III}}\,N_{\mathrm{IV}}$ nur möglich, die Differenzen bei den höheren Elementen zu berechnen, weil bei den niedrigeren die Energiewerte nur für das unaufgelöste Niveau $N_{\mathrm{II}}\,N_{\mathrm{III}}$ bekannt sind. Für N_{VI} sind die Energiewerte der Elemente unter 72 Hf nicht bekannt.

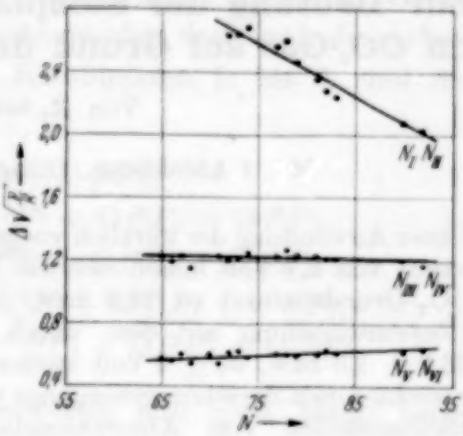


Fig. 3. $\sqrt{\nu/R}$-Differenzen der N-Abschirmungsdubletten.

Die Energiewerte der Niveaus werden natürlich weniger sicher, wenn man zur Berechnung viele bzw. vielleicht schwache Emissionslinien benutzen muß. Daher sind die Geraden, die den Verlauf der $\sqrt{\nu/R}$-Differenzen der L- und M-Dublette bei wachsender Atomnummer darstellen, die zuverlässigsten. Bei diesen ist zu bemerken, daß die einzige wahrnehmbare Diskontinuität bei einem Edelgas eintritt, was sicherlich kein Zufall ist.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, Januar 1936.

[1]) M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Tabelle 118, S. 275.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften.)

Zur Deutung der Stoßpotentiale von C^+- und C^{++}-Ionen im CO_2-Gas auf Grund der Annahme $D(CO) = 6{,}9$ Volt.

Von **R. Schmid** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Februar 1936.)

Unter Anwendung der kürzlich vorgeschlagenen Dissoziationsenergie des Kohlenoxyds von 6,9 Volt lassen sich die Potentiale der C^+- und C^{++}-Ionen über den CO_2-Grundzustand zu 28,9 bzw. 54,4 Volt berechnen, die in ziemlich guter Übereinstimmung mit dem durch Elektronenstoßversuche ermittelten Werte $28{,}3 \pm 1{,}5$ bzw. 55 ± 3 Volt stehen. — Die bisher beobachteten Energien der verschiedenen Zersetzungsvorgänge von CO_2, wie Absorptionskontinua, Prädissoziationsstellen von Absorptionsbanden, Entstehungspotentiale von Stoßprodukten, mit berechneten Lagen der $C + O + O$- bzw. $CO + O$-Dissoziationszustände sind in einer Figur zusammengefaßt. — Es zeigt sich, daß sich die gesamte Dissoziationsenergie $CO_2 + 16{,}7$ Volt $\rightarrow C\,(^5S) + O\,(^3P) + O\,(^3P)$ aus zwei fast gleichen Sauerstoffabspaltungsenergien: $CO_2 + 5{,}47$ Volt $\rightarrow CO\,(X\,^1\Sigma) + O\,(^3P)$ bzw. $CO\,(a\,^3\Pi) + 5{,}22$ Volt $\rightarrow C\,(^5S) + O\,(^3P)$ und aus einer Anregungsenergie $CO\,(X\,^1\Sigma) + 6$ Volt $\rightarrow CO\,(a\,^3\Pi)$ zusammensetzt.

Wie in einer vorhergehenden Arbeit[1]) mitgeteilt wurde, lassen sich die Prädissoziations- bzw. Abbruchsstellen der Rotations- und Schwingungsterme in der Mehrzahl der CO-Banden am einfachsten auf Grund der Annahme deuten, daß die Dissoziation des CO-Grundterms in $C\,(^3P) + O\,(^3P)$-Atome mit 6,9 Volt vor sich geht. Da dieser Wert erheblich niedriger ist als er bisher angenommen wurde (meistens 8,4 bis 10 Volt), ergibt sich die Notwendigkeit einer entsprechenden Deutung auch für die Potentiale der C^+- und C^{++}-Ionen, die durch Elektronenstöße im CO_2 zur Beobachtung gelangen. Daß die diesbezüglichen Versuchsergebnisse im CO sich zwanglos deuten lassen, wurde schon in einer Arbeit von Schmid[2]) dargestellt.

Die Daten, die zur Berechnung von Potentialen angewendet wurden, sind die folgenden: 1. Thermische Zersetzung der Kohlensäure: $CO_2 + 2{,}92$ Volt $= CO + {}^1/_2\,O_2$ (Wärmetönung aus Landolt-Börnsteins Tabellen). 2. Dissoziation des Sauerstoffs: ${}^1/_2\,O_2 + 2{,}55$ Volt $= O\,(^3P)$

---

[1]) R. Schmid u. L. Gerö, ZS. f. Phys. **99**, 281. 1936. — [2]) R. Schmid, ebenda **99**, 274. 1936.

(Dissoz.-Energie aus Jevons: Band spectra etc.). 3. Dissoziation des Kohlenoxyds: $CO + 6{,}9$ Volt $= C\,(^3P) + O\,(^3P)$ (siehe bei Schmid und Gerö, l. c.). 4. Anregungsenergie von $C\,(^5S)$ — Grundterm des vierwertigen Kohlenstoffs — die gleich mit 4,32 Volt über $C\,(^3P)$ angenommen wird[1]). 5. Ionisationspotential von $C\,(^5S)$ zu $C^+\,(^4P)$, das auf Grund der Daten des Kohlenstoffspektrums[2]) mit etwa 12,2 Volt und 6. die weitere Ionisation zu $C^{++}\,(^3P)$ mit etwa 25,5 Volt angenommen werden darf (vgl. die Arbeit von Schmid, l. c.). Durch sukzessives Kombinieren 1. bis 6. sind die Potentialwerte zu erhalten:

$$\begin{aligned}
&\text{I.} && CO_2 + 5{,}47 \text{ Volt} = CO + O\,(^3P),\\
&\text{II.} && CO_2 + 12{,}37 \text{ Volt} = C\,(^3P) + O\,(^3P) + O\,(^3P),\\
&\text{III.} && CO_2 + 16{,}69 \text{ Volt} = C\,(^5S) + O\,(^3P) + O\,(^3P),\\
&\text{IV.} && CO_2 + 28{,}9 \text{ Volt} = C^+\,(^4P) + O\,(^3P) + O\,(^3P),\\
&\text{V.} && CO_2 + 54{,}4 \text{ Volt} = C^{++}\,(^3P) + O\,(^3P) + O\,(^3P).
\end{aligned}$$

Da Kohlenstoff in Kohlensäure vierwertig sein muß, stellt nicht Gleichung II, sondern III die „totale" Zersetzung von CO_2 in Atome dar. Zur selben Gleichung gelangt man, wenn die Verbrennung des festen Kohlenstoffs: $C_{fest} + O_2 = CO_2 + 94{,}3$ kcal (Landolt-Börnsteins Tabellen) mit der Verdampfung von festem Kohlenstoff: $C_{fest} + 177$ kcal $= C_{dampf}$[3]) und mit der Dissoziation des Sauerstoffs: $O_2 + 118$ kcal $= O\,(^3P) + O\,(^3P)$ (siehe Vorgang 2. oben) kombiniert wird: $CO_2 + 389{,}3$ kcal $(= 16{,}8$ Volt$) = C_{dampf} + O\,(^3P) + O\,(^3P)$. Daß die von Marshall und Norton beobachteten 177 kcal der Verdampfung von vierwertigem Kohlenstoff entsprechen sollen, wurde schon in den vorhergehenden Arbeiten von Schmid und Gerö (l. c.) mehrmals betont.

Das Entstehungspotential der C^+-Ionen wurde experimentell von Smyth und Stueckelberg[4]) im Mittelwert bei $28{,}3 \pm 1{,}5$ Volt, dasjenige von C^{++} von Friedländer, Kallmann, Lasareff und Rosen[5]) bei 55 ± 3 Volt gefunden. Die Übereinstimmung mit IV bzw. V läßt also nichts zu wünschen übrig, besonders wenn man beachtet, daß auf Grund der älteren Annahme: CO_2 dissoziiere in $C\,(^3P)$ bzw. $C^+\,(^2P)$ und $C^{++}\,(^1S)$ — entsprechende Ionisationspotentiale bei 11,21 bzw. 24,27 Volt — nur erheblich niedrigere Werte erhältlich sind (auch unter Beibehaltung des

---

[1]) R. F. Bacher u. S. Goudsmit, Phys. Rev. (2) **46**, 948, 1934. — [2]) R. F. Bacher u. S. Goudsmit, Atomic Energy States. — [3]) A. L. Marshall u. F. J. Norton, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 431, 1933. — [4]) H. D. Smyth u. E. C. G. Stueckelberg, Phys. Rev. **36**, 472, 1930. — [5]) E. Friedländer, H. Kallmann, W. Lasareff u. D. Rosen, ZS. f. Phys. **76**, 70, 1932.

Wertes 9,6 Volt für die Dissoziationsenergie von CO). Es scheint, daß bis jetzt keine O^--Ionen als Stoßprodukte von CO_2 beobachtet wurden. Ein diesbezüglicher Versuch könnte aber die experimentelle Bestätigung des totalen Dissoziationsenergiewertes — definiert durch Gleichung III — liefern. Vergleiche die Deutung des Vorganges $CO + 9{,}5$ Volt $= C + O^-$ in der vorhergehenden Arbeit von Schmid (l. c.).

Fig. 1 stellt die beobachteten Potentiale der Stoßprodukte mit den entsprechenden Deutungen — Gleichungen I bis V — dar. Die Versuchsergebnisse sind mit KR. — Daten von Friedländer, Kallmann, Lasareff, Rosen — und SS. — Smyth und Stueckelberg — bezeichnet; die angegebenen Fehlergrenzen sind durch Schraffieren markiert.

Außer I bis V lassen sich noch andere Gleichungen aufschreiben, die als Spaltprodukte unter anderem auch CO^+ [1]), ferner O^+ [2]) und endlich O_2^+ [3]) [4]) liefern.

Man erhält:

VI. $CO_2 + 19{,}6$ Volt $= CO^+ + O\,(^3P)$,

VII. $CO_2 + 19$ Volt $= CO + O^+$,

VIII. $2CO_2 + 18$ (oder 18,3) Volt $= 2\,CO + O_2^+$.

Das Auftreten von CO^+-Ionen wurde bei $20{,}4 \pm 0{,}7$ Volt, das von O^+ bei $19{,}6 \pm 0{,}4$ Volt und das von O_2^+ bei 20 ± 1 Volt von Smyth und Stueckelberg beobachtet. Die Übereinstimmung mit VI bis VIII ist noch erträglich, besonders wenn man beachtet, daß die experimentellen Zahlenwerte unter Anwendung der Annahme, die Ionisierungsarbeit von CO_2 betrüge 14,4 Volt — ebenfalls von Smyth und Stueckelberg beobachtet — angegeben worden sind. Daß die Stoßversuche meistens um einige Zehntelvolt höhere Ionisierungsspannungen liefern, als es sich spektroskopisch — z. B. aus Rydberg-Serien — berechnen läßt, scheint eine allgemein beobachtete Erscheinung zu sein. Verschiedene Ursachen dafür haben Mulliken und Stevens (l. c.) angegeben. Vermindert man versuchsweise die Daten von Smyth und Stueckelberg um, sagen wir 1 Volt, wodurch eine bessere Übereinstimmung mit VI bis VIII erreicht wird, so erniedrigt sich auch der Wert für C^+ auf etwa $27{,}3 \pm 1{,}5$ Volt. Dieser bleibt aber jetzt schon um einen Betrag, der schon fast größer als die an-

---

[1]) Ion.-Pot. experimentell nach A. L. Vaughan, Phys. Rev. **38**, 1687, 1931, etwa 14,1 Volt. — [2]) Ion.-Pot. nach R. F. Bacher u. S. Goudsmit 13,55 Volt. — [3]) Ion.-Pot. nach R. S. Mulliken u. D. S. Stevens, Phys. Rev. **44**, 720, 1933, etwa $12{,}2 \pm 0{,}2$ Volt. — [4]) Ion.-Pot. experimentell nach I. T. Tate u. P. T. Smith, Phys. Rev. **39**, 270, 1932, etwa 12.5 Volt.

gegebene Fehlergrenze ist, *unter* dem Wert von IV. Die Diskrepanz läßt sich eliminieren, wenn man die Möglichkeit einer O^--Bildung mit einer Elektronenaffinität von etwa 2 Volt beim Vorgang IV einbezieht: eine Deutungsweise, die von Lozier[1]) mit gutem Erfolg bei dem Spaltvorgang $CO \rightarrow C^+ + O^-$ bzw. $CO \rightarrow C^+ + O$ angewendet wurde. Hier zeigte sich

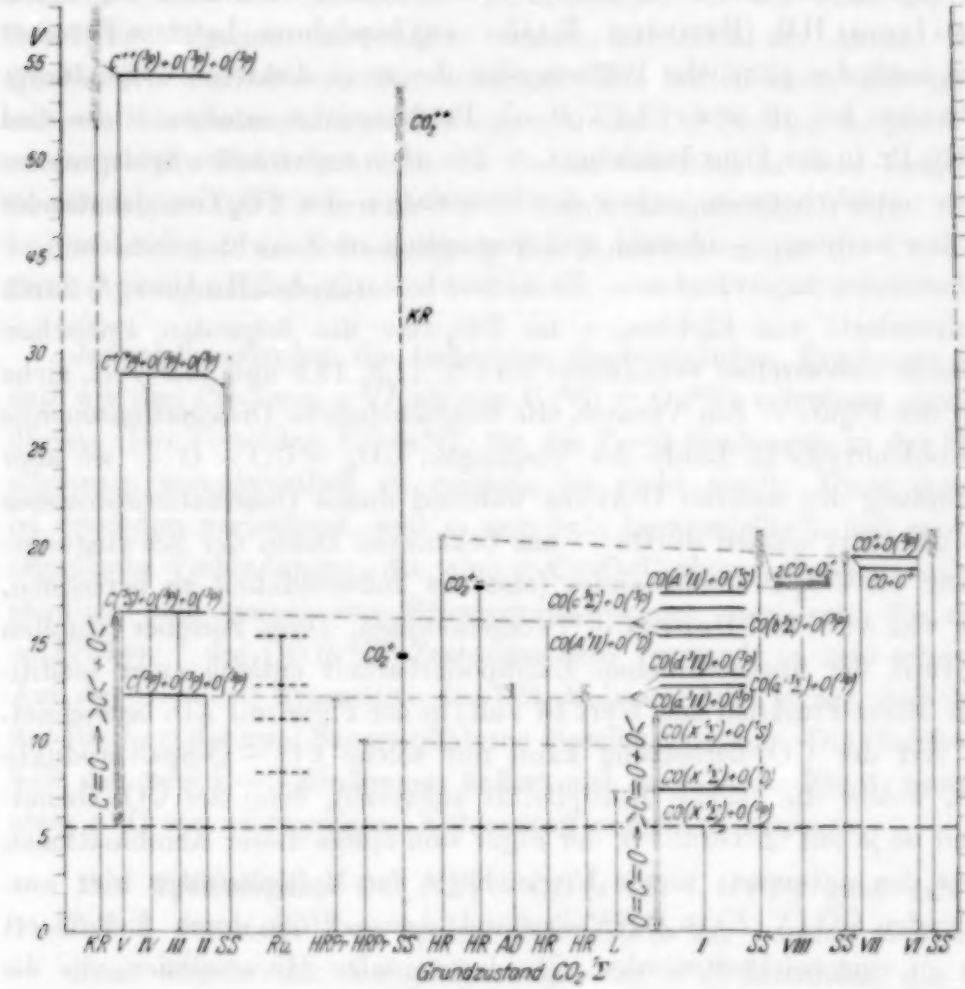


Fig. 1.

nämlich, daß die Bildung von O^- der von O um etwa 2 Volt vorangeht, und C^+ deshalb schon unter dem, mit dem IV analogen Spaltvorgang verbundenen Entstehungspotential zur Beobachtung gelangt. Ein erfolgreiches Suchen nach O^--Ionen im CO_2 könnte hier vielleicht eine Entscheidung in dieser oder jener Richtung bringen.

Neben den geschilderten Spaltvorgängen, die durch Elektronenstoß hervorgerufen wurden, sind in der Fig. 1 die ebenfalls Dissoziationspotentiale

[1]) W. W. Lozier. Phys. Rev. (2) **46**, 268. 1934.

des CO_2 bedeutenden Absorptionskontinua im Vakuumultraviolett aufgenommen worden. Leifson[1]) beobachtete ein Kontinuum bei etwa 1700 Å, d. h. etwa 7,2 Volt. Henning[2]) und Rathenau[3]) geben weitere Kontinua bei etwa 12 bis 12,9 Volt, ferner bei 16,2 Volt an. Das Kontinuum bei 18 Volt stellt ein wahres Ionisationskontinuum dar; weitere Kontinua noch bei 18,3 und 20,6 Volt. Entsprechende Höhen sind in der Fig. 1 mit L. (Leifson), HR. (Henning, Rathenau) bezeichnet. Letztere Forscher deuten noch das plötzliche Diffuswerden der sonst diskreten CO_2-Absorptionsbanden bei 10 bzw. 12,2 Volt als Prädissoziationsstellen; diese sind mit HR. Pr. in der Figur bezeichnet. — Die oben registrierten Spaltprozesse können natürlicherweise neben der Dissoziation des CO_2-Grundzustandes auch den weiteren — obwohl spektroskopisch noch nicht gefundenen — CO_2-Zuständen zugeordnet sein. Es sei hier bemerkt, daß Rudberg[4]) durch Energieverluste von Elektronen im CO_2-Gas die folgenden kritischen Potentiale festzustellen vermochte: 8,4 (?), 11,2, 12,9 und 15,9 Volt, siehe Ru. in der Figur. — Ein Versuch, die wahrscheinliche Dissoziationsenergie des Kohlenoxyds im Laufe des Vorganges: $CO_2 \rightarrow CO + O$ — wo aber die Bindung des anderen O-Atoms während dieses Dissoziationsprozesses nicht gelockert werden dürfte — aus bekannten Daten der Schwingungsstruktur des CO_2-Grundzustandes (also aus Infrarotdaten) zu berechnen, wurde von Adel und Dennison[5]) vorgenommen. Diese Forscher erhielten auf Grund der angenommenen Extrapolierbarkeit entlang einer modifizierten Morse-Funktion den Wert 13 Volt; in der Figur mit AD. bezeichnet. Diese Art der CO_2-Zersetzung kann nur solche $CO + O$-Spaltprodukte liefern, welche die gleiche Multiplizität aufweisen, denn der CO_2-Grundzustand ist ja ein $^1\Sigma$-Term. In der Figur sind einige dieser Kombinationen — über den untersten, wegen Ungleichheit der Multiplizitäten hier ausscheidenden $CO\,(X\,^1\Sigma) + O\,(^3P)$-Zustand, dessen Höhe durch I definiert wurde — eingezeichnet worden. Die horizontalen Hinweislinien, die die verschiedenen Kontinua bzw. Prädissoziationsstellen mit „erlaubten" Dissoziationszuständen verbinden, beziehen sich auf die möglichen „Deutungen". Die von Adel und Dennison angegebene Dissoziationsarbeit — die wahrscheinlich eine obere Grenze darstellt, wie es bei zweiatomigen Molekülen hinsichtlich der Morseschen Dissoziationshöhen vorwiegend der Fall zu sein scheint — sollte sich eigentlich auf einen Dissoziations-

[1]) S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926. — [2]) H. J. Henning, Ann. der Phys. **13**, 599, 1932. — [3]) G. Rathenau, ZS. f. Phys. **87**, 32, 1933. — [4]) E. Rudberg, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 182, 1930. — [5]) A. Adel u. D. M. Dennison, Phys. Rev. (2) **44**, 99, 1933.

vorgang beziehen, bei welchem auch die „Wertigkeit" des Kohlenstoffatoms sich nicht ändert. D. h. es kämen in erster Linie nur solche CO-Terme in Betracht, die selber in (vierwertigen) C (^5S)-Atomen dissoziieren können. Die Frage, welche diese sein sollen, ist nicht leicht zu beantworten. Denn, obwohl CO die Höchstzahl der bekannten Bandenterme aufweist, überwiegt die Zahl der „erlaubten" CO-Zustände, die aus einer gegebenen C + O-Kombination entspringen können, erheblich die Anzahl der in CO-Banden auffindbaren Bandenterme. Wir hoffen aber, daß die Einordnung der mannigfaltigen Störungen in den CO-Banden, in denen zahlreiche weitere Molekülzustände ihr Dasein verraten, zu einer endgültigen Zuordnung der CO-Niveaus zu C + O-Kombinationen führen wird. Näheres könnte aber erst nach Beendigung der Rotationsanalyse der CO IV-pos. Banden mitgeteilt werden.

Jedenfalls erlauben die bisherigen diesbezüglichen Ergebnisse schon, daß wir den CO-Term $a\,^3\Pi$ als aus C (^5S) + O (^3P) aufgebaut annehmen dürfen. Der Vorschlag, CO ($a\,^3\Pi$) für die C=O-Bindungen in der Chemie allgemein verantwortlich zu machen, ist nicht neu[1]). Diese Annahme ist besonders verlockend, weil es sich bald herausstellte[2]), daß zahlreiche organische Verbindungen, die eine >C=O-(Carbonyl)-Gruppe enthalten, sämtlich eine gemeinsame Schwingungsfrequenz aufweisen, die mit $\omega_0 = 1725\,\mathrm{cm}^{-1}$ des CO ($a\,^3\Pi$)-Zustandes sehr verwandt zu sein scheint. — Aus der O=C=O-Symmetrie des CO_2-Moleküls folgt ferner, daß die Art der Bindung der zwei Sauerstoffatome dieselbe sein muß. Die Gleichwertigkeit der zwei C=O-Bindungen äußert sich auch in der Fig. 1, wenn man eben $a\,^3\Pi$ aus vierwertigem Kohlenstoff aufgebaut annimmt:

Der Spaltvorgang $CO_2\,(^1\Sigma) \rightarrow CO\,(a\,^3\Pi) + O\,(^3P)$ geht mit etwa 11,47 Volt vor sich. Das Spaltprodukt CO ($a\,^3\Pi$) wandelt sich danach — unter Abgabe der Anregungsenergie des $a\,^3\Pi$-Zustandes, die 6 Volt (siehe Jevons' Buch, l. c.) beträgt — in CO ($X\,^1\Sigma$) um, so daß nur etwa 5,47 Volt zur Abspaltung des ersten Sauerstoffatoms nötig bleiben. Wollte man nun im CO selbst, das sich jetzt im $X\,^1\Sigma$-Zustand befindet, eine >C=O-Bindung sprengen, so müßte — da der CO-Grundzustand der Formel C=O und nicht >C=O entspricht — $X\,^1\Sigma$ zuerst zu $a\,^3\Pi$ angeregt („aktiviert") werden, weil eben CO ($a\,^3\Pi$) — der Bindung >C=O entsprechend — „zwei ungesättigte Valenzen" aufweist; erst danach muß

---

[1]) Siehe z. B. G. Herzberg, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 69, 1932. — [2]) Siehe darüber V. Henri, C. R. **199**, 849, 1934.

die Dissoziation $>C=O\ (=a\,^3\Pi) \rightarrow >C<\ (=\,^5S) + >O\ (=\,^3P)$ durchgeführt werden.

Den Energiebedarf dafür kann man in der Figur ablesen: Die der vollkommenen Zersetzung von CO_2 entsprechende Konfiguration $C\,(^5S) + O\,(^3P) + O\,(^3P)$ befindet sich in der Höhe von 16,69 − 11,47 = 5,22 Volt über $CO\,(a\,^3\Pi) + O\,(^3P)$. Dieser Wert weicht nur sehr wenig von dem vorher aus dem Spaltvorgang $CO_2 \rightarrow CO + O$ erhaltenen, 5,47 Volt, ab. Die Doppelpfeile in der Fig. 1 bezeichnen die beinahe gleichen Abtrennungsarbeiten der zwei Sauerstoffatome vom vierwertigen Kohlenstoff.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Königl. Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften durchgeführt, das einen Teil seiner Ausrüstung dem Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds und der Széchenyi-Gesellschaft verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. Dr. B. Pogany steht.

Kristallphotoeffekt an verfärbtem Seignettesalz.

Von **F. Seidl** in Wien.
Nach Versuchen in Gemeinschaft mit **P. Petritsch.**

(Eingegangen am 13. Februar 1936.)

An radioaktiv verfärbten Seignettesalzkristallen wurde ein sekundärer Kristallphotoeffekt festgestellt.

Da das elektrische Verhalten von Seignettesalzkristallen von besonderem Interesse ist, seien hier die vorläufigen Ergebnisse der Untersuchungen, welche hinsichtlich des Auftretens eines Kristallphotoeffektes angestellt worden sind, mitgeteilt.

Durch radioaktive Bestrahlung tritt eine Gelbfärbung der Seignettesalzkristalle ein[1]), die auf ein dem verfärbten Steinsalz[2]) ähnliches Verhalten bezüglich der Ausbildung einer elektromotorischen Kraft durch Belichtung schließen ließ.

Während des Verlaufes der hier mitgeteilten Versuche erschien die Arbeit von Bärisch[3]), in der über die spektrale Verteilung und die Temperaturabhängigkeit des Kristallphotoeffektes an Pyrargyrit und Stephanitеinkristallen berichtet wird. Aus ihr geht hervor, daß die Beobachtungen an Pyrargyrit, mit denen an Seignettesalz übereinstimmen.

Meßanordnung. Es wurde ein Quadrantenelektrometer von der Empfindlichkeit $1{,}3 \cdot 10^{-3}$ Volt pro Skalenteil verwendet, dessen eine Klemme geerdet war und die andere mit einer bernsteinisolierten Kristallelektrode in Verbindung stand. Die zweite am Kristall liegende Elektrode war mit dem Gehäuse, in das derselbe eingeschlossen war, geerdet. Um die Belichtungen in Richtung der Verbindung der Elektroden und senkrecht dazu vornehmen zu können, wurden zwei zueinander unter rechtem Winkel stehende Seitenflächen des Gehäuses mit verschiebbaren Spalten versehen, deren Breite veränderlich ist. So war es möglich, verschiedene Stellen des Kristalls und verschieden große Flächen desselben zu belichten. In den Strahlengang wurde eine große, mit Wasser gefüllte Wanne gestellt, um die Wärmestrahlung abzuhalten. Als Lichtquelle kam eine Bogenlampe oder eine 500 Watt-Epidiaskoplampe in Verwendung. Die Bestrahlungen zwecks Verfärbung erfolgten mit Röntgen- oder γ-Strahlen. Metallisches Natrium oder Schwefelsäure dienten als Trockenmittel. Die Messungen wurden bei möglichst konstanter Temperatur in dem Intervall von 23 bis 25° C ausgeführt.

---

[1]) F. Seidl u. E. Huber, ZS. f. Phys. **97**, 671, 1935. — [2]) St. Pelz, Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 330, 509, 1933. — [3]) J. Bärisch, Ann. d. Phys. (5) **21**, 804, 1934/1935.

Meßergebnisse. Sämtliche Kristallpräparate waren aus gesättigter Lösung gewonnen und von diesen gelangten nur fehlerfreie zur Beobachtung. Das Licht der Bogenlampe wirkte durch einige Sekunden während der Messung in Elektrodennähe auf den Kristall ein. Der Ausschlag des Elektrometers erfolgte nicht gleichzeitig mit der Belichtung. Erst nach 4 bis 5 sec, manchmal auch nach etwas längerer Zeit, begann die Wanderung des Elektrometerfadens. Während ganz kurzer Zeitdauer blieb der Ausschlag bestehen und vergrößerte sich hernach immer mehr. Bei allen Kristallen waren einerseits Ermüdungserscheinungen, andererseits Restladungen festzustellen. Nach einer längeren Versuchsreihe trat meist eine Umkehrung des Effektes ein.

Diskussion. Obige Beobachtungen am Seignettesalz traten nach Bärisch am Kuprit niemals, schwach am Stephanit, jedoch sehr stark am Pyrargyrit auf. Er konnte von 600 mμ aufwärts einen trägheitslosen Effekt feststellen, dem sich der träge Effekt überlagerte. Analog der Unterscheidung eines primären und sekundären inneren lichtelektrischen Effektes durch Gudden und Pohl, wurde von Bärisch[1]) diese Unterteilung für den Kristallphotoeffekt aufgenommen. Der primäre Effekt ist dadurch charakterisiert, daß die ohne angelegtes Feld bei Belichtung auftretende Photo-EMK. einer Elektronenverschiebung in Richtung des Lichtes entspricht. Der Effekt setzt bei Belichtung trägheitslos ein und der Endausschlag ist in wenigen Sekunden erreicht. Bei tiefen Temperaturen liegen die größeren Werte des Effektes, während die sekundären Erscheinungen stark zurücktreten.

Ein solcher Primäreffekt war am Seignettesalz nicht zu beobachten. Es ist sehr gut möglich, daß die Temperatur zu hoch und die Elektrometerempfindlichkeit zu gering war, um sein Auftreten feststellen zu können. Bei den Untersuchungen traten jedoch immer wieder alle wesentlichen Merkmale eines Sekundäreffektes in Erscheinung. Es werden die Messungen mit einer günstigeren und empfindlicheren Anordnung fortgesetzt und die Temperatur- und Wellenlängenabhängigkeit des Kristallphotoeffektes am Seignettesalz geprüft. Die Versuche, welche mit Wasserkammer gemacht worden sind, ergeben mehrfach höhere Werte, als jene ohne Wasserkammer. Vielleicht ist es auch noch zweckmäßig, darauf hinzuweisen, daß Seignettesalz, ebenso wie die von Bärisch untersuchten Kristalle, piezoelektrisch ist.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

[1]) J. Bärisch, l. c.

Der elektrische Durchschlag in Gasen nach Untersuchungen mit der Nebelkammer.

Von **E. Flegler** und **H. Raether** in München[1]).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Februar 1936.)

Untersuchung von Entladungsvorgängen mit der Nebelkammer. Aufnahmen der Kanalvorentladungen im homogenen Feld bei Stoßspannung und größeren Elektrodenabständen (bis 2,5 cm). Nachweis der „Elektronenlawine". Folgerungen aus den Nebelbildern für die Entwicklung des Durchschlagvorganges.

Nach der Townsendschen Theorie ist es zur Begründung der *Ausbildung* einer selbständigen Entladung lediglich erforderlich, neben der Erzeugung von neuen Ladungsträgern durch Elektronenstoß (α-Ionisierung) eine weitere Elektronenerzeugung etwa durch den Stoß der positiven Ionen innerhalb der Entladungsstrecke (β-Ionisierung) oder an der Kathode (γ-Ionisierung) anzunehmen[2]). Um die *Aufrechterhaltung* der selbständigen Entladung auch bei einer durch die Stromsteigerung bedingten Spannungsabsenkung an der Entladungsstrecke begründen zu können, muß die weitere Annahme einer Feldverzerrung durch die vom Strom erzeugte Raumladung gemacht werden[3]).

Eine weitere Ergänzung der Townsendschen Vorstellung wurde durch den Rogowskischen Einwand[4]) notwendig, daß die positiven Ionen, insbesondere in den kurzen Zeiten des Stoßdurchschlages, wie sie mit dem Kathodenoszillographen nachgewiesen werden konnten[5]), wegen ihrer verhältnismäßig geringen Wanderungsgeschwindigkeit nicht die Rolle spielen könnten, die ihnen Townsend (im Falle der β- oder γ-Ionisierung) zugeschrieben hatte. Diese Ergänzung gaben v. Hippel und Franck[6]) durch die Vorstellung, daß die Raumladung — im Gegensatz zur Townsendschen Vorstellung — bereits bei der *Ausbildung* der selbständigen Entladung in ausschlaggebender Weise mitwirke. Danach sollen die von den ersten Elektronenlawinen erzeugten und nach Abwanderung der Elektronen in

---

[1]) Mitteilung aus dem Elektrophys. Laboratorium der Technischen Hochschule; der wesentliche Inhalt dieser Arbeit war bereits Gegenstand zweier Vorträge (Phys. Colloq. Univ. Jena 9. 12. 1935; Phys. Colloq. Univ. München 10. 1. 1936). — [2]) J. S. Townsend, Handb. d. Radiologie Bd. 1. — [3]) J. S. Townsend, a. a. O., S. 381. Die Raumladung führt dann schließlich zur Stabilisierung der Entladung im stationären Falle (M. Steenbeck, ZS. f. Phys. **53**, 192, 1929; W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **24**, 688, 1930). — [4]) W. Rogowski, ebenda **16**, 761, 1926. — [5]) W. Rogowski, E. Flegler, R. Tamm, ebenda **18**, 479, 1927; R. Tamm, ebenda **19**, 235, 1928. — [6]) A. v. Hippel u. J. Franck, ZS. f. Phys. **57**, 696, 1929.

der Entladungsstrecke zurückbleibenden positiven Ionen als „stehenbleibende Raumladung" eine so starke Felderhöhung vor der Kathode bewirken, daß die dort befindlichen positiven Ionen bereits in den beobachteten kurzen Stoßzeiten ionisieren können.

Die Entstehung einer derartigen Raumladung ist bei v. Hippel und Franck an verschiedene Voraussetzungen geknüpft: Vernachlässigung der Rückwirkung der von jeder Lawine erzeugten Raumladung auf sich selbst und damit auf die eigene Ionisierungsausbeute, kurzzeitige Aufeinanderfolge mehrerer Elektronenlawinen, d. h. aber verhältnismäßig hoher Elektronenprimärstrom, räumliche Deckung der aufeinanderfolgenden Lawinen, da nur in diesem Falle die folgenden Lawinen eine erhöhte Ionisierungsfähigkeit durch die von ihren Vorgängern erzeugte Feldverzerrung erhalten.

Das Vorhandensein dieser Voraussetzungen ist in einer Reihe von praktisch wichtigen Fällen verschiedentlich[1]) in Zweifel gezogen worden. Berücksichtigt man die Rückwirkung der eigenen Raumladung, so ergibt sich insbesondere bei größeren Abständen eine merklich geringere Ionisierungsausbeute[2]). Man müßte also zur Erzielung gleicher Gesamtfeldverzerrung im gleichen Zeitraum entweder einen noch höheren Primärstrom annehmen, obschon der von v. Hippel und Franck angenommene primäre Elektronenstrom bereits sehr hoch ist, oder eine gewisse Überspannung an der Funkenstrecke fordern[3]). In beiden Fällen ist aber die Annahme einer räumlichen Überdeckung der verschiedenen, innerhalb der Stoßzeit ausgelösten Elektronenlawinen notwendig, eine Voraussetzung, die durch unsere Untersuchungen der Entladungsvorgänge im homogenen Felde mit der Nebelkammer nicht bestätigt worden ist[4]). Die Entladung verläuft vielmehr immer in einzelnen voneinander getrennten Kanälen, die sich gegenseitig in der Felderhöhung kaum unterstützen.

Unsere seinerzeitigen Ergebnisse im homogenen Felde waren bei kleineren Elektrodenabständen (bis 0,6 cm) gewonnen worden. Bei diesen Abständen war die nähere Untersuchung der Entladungskanäle erschwert,

---

[1]) Vgl. unter anderem die Arbeiten von Loeb, Rogowski, Sämmer, Schumann, Slepian, Steenbeck u. Strigel. A. v. Hippel hat jedoch in einer neueren Zusammenfassung (Ergebn. d. exakt. Naturw. **14**, 79, 1935) die ursprüngliche Darstellung praktisch unverändert aufrechterhalten. — [2]) W. O. Schumann, ZS. f. techn. Phys. **11**, 58, 131, 194, 1930; W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **24**, 686, 1930; M. Steenbeck, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **8**, 89, 1930; J. J. Sämmer, ZS. f. Phys. **81**, 383, 440, 1933. — [3]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **24**, 686, 1930. — [4]) E. Flegler u. H. Raether, ZS. f. techn. Phys. **16**, 435, 1935 bzw. Phys. ZS. **36**, 829, 1935.

auch konnten verschiedene Einzelheiten durch die Elektrodennähe unterdrückt worden sein. Wir haben deshalb unsere Untersuchungen im homogenen Felde bei größeren Abständen (bis 2,5 cm) wiederholt. Die neueren Aufnahmen (Fig. 1 bis 4) bestätigen aber vollkommen alle früher gewonnenen

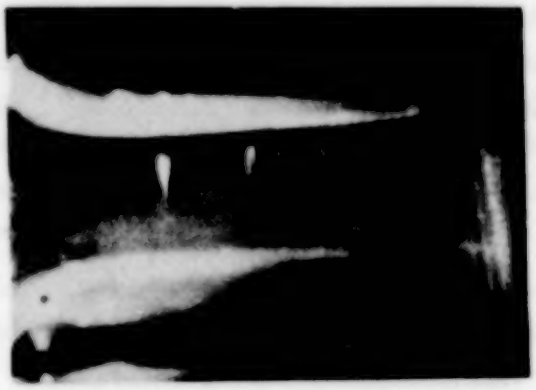


Fig. 1. Vorentladung im homogenen Feld bei angenähert rechteckförmiger Stoßspannung, Schlagweite 2,0 cm, Spannung rund 27 kV, Stoßdauer rund $5 \cdot 10^{-6}$ sec, Druck 255 Tor, Luft. „Elektronenlawine" beginnt mitten im Gasraum und wächst nach der Anode kegelförmig vor. Daneben zwei eben beginnende Ionisierungsbahnen.

Ergebnisse: Die Entladung verläuft auch jetzt durchweg in einzelnen voneinander deutlich getrennten Kanälen, auch wenn die Kanalzahl verhältnis-

Fig. 2. Vorentladung im homogenen Feld bei angenähert rechteckförmiger Stoßspannung, Schlagweite 2,0 cm, Spannung rund 28 kV, Stoßdauer rund $5 \cdot 10^{-6}$ sec, Druck 255 Tor, Stickstoff. Die Kanäle zeigen zum Teil Verdickungen längs ihrer Bahn.

mäßig hoch ist. Von einer gegenseitigen Beeinflussung der Kanäle ist nichts zu merken. Die Zahl der Kanäle ist stark von der Höhe der angelegten Spannung, dagegen weniger von der Stoßdauer abhängig. Die Vorwachsgeschwindigkeit des Kanalkopfes ist über zehnmal höher, als den Beweglichkeitsgesetzen der Elektronen entspricht, und so groß, daß auch bei diesen größeren Elektrodenabständen die verschiedenen Vorwachsstufen nicht eindeutig reproduziert werden konnten. Die Vermutung, daß die Entladungsbahnen im homogenen Felde nicht nur von der Kathode vorwachsen, sondern ebensogut an der Anode oder in der Entladungsstrecke entstehen können, wird durch die neueren Aufnahmen bestätigt. Die Stärke der

Bestrahlung (Ra-Präparat) ist so gering, daß während der Stoßzeit nur höchst selten ein freies Elektron erzeugt wird. Die Kanäle müssen also von Elektronen verursacht werden, die bei einer gewissen Feldstärke von der Elektrode oder im Gasraum losgerissen werden. Da die Anfangsspannung,

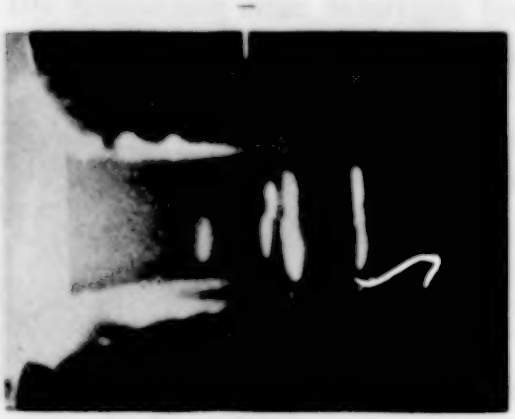


Fig. 3. Vorentladung im homogenen Feld bei angenähert rechteckförmiger Stoßspannung, Schlagweite 2,0 cm, Spannung 28 kV, Stoßdauer rund $5 \cdot 10^{-8}$ sec, Druck 255 Tor, Stickstoff. Der geknickte Kanal ist offenbar durch Vereinigung zweier Teilbahnen entstanden.

bei der die Kanäle einsetzen, von der Stärke der Bestrahlung abhängig ist[1]), ist anzunehmen, daß die Elektronen, die die Kanalbildung einleiten, von

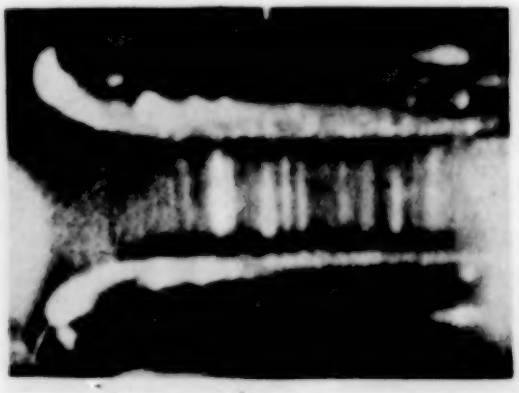


Fig. 4. Vorentladung im homogenen Feld bei angenähert rechteckförmiger Stoßspannung, Schlagweite 2,0 cm, Spannung rund 27 kV, Stoßdauer rund $5 \cdot 10^{-8}$ sec, Druck 255 Tor, Luft. Innerhalb der Streugrenzen der Spannungshöhe eine starke Zunahme der Kanalzahl gegenüber Fig. 1.

γ-Quanten stammen, die vor der Spannungsbeanspruchung eingestrahlt werden.

Im allgemeinen zeigen die Kanäle einen gleichmäßigen Querschnitt von etwa 1 mm^2 [2]). Verschiedentlich nimmt der Kanaldurchmesser gerade noch wahrnehmbar gegen die Anode hin zu. In einigen Fällen bemerkt man

[1]) Ist die Bestrahlungsstärke so hoch, daß auch innerhalb der Stoßzeit Elektronen befreit werden, so sinkt die Anfangsspannung erheblich ab und es können z. T. schon unterhalb der statischen Durchschlagsspannung Ionisierungsvorgänge festgestellt werden. — [2]) Die Dicke der Nebelspur ist nur eine obere Grenze für den Durchmesser bei Entstehung der Kanäle, da bis zur Kondensation des Wasserdampfes der Querschnitt durch Diffusion merklich verbreitert sein kann.

kurze Kanäle mit eigentümlichen Verdickungen, die besonders dann auftreten, wenn die Anfangsspannung gerade erreicht wird. Setzt man die Stellen größeren Kanalquerschnittes mit den Stellen stärkerer Ionisierung gleich, was wohl in erster Näherung zutreffen dürfte, so kann man die nach der Anode wachsenden Querschnitte als experimentellen Nachweis der „Elektronenlawinen" ansehen. Für diese Annahme spricht, daß niemals gegen die Kathode zu wachsende Querschnitte festgestellt werden konnten. Andererseits zeigen die Unregelmäßigkeiten und die verhältnismäßig geringfügigen Querschnittsvergrößerungen der durchgehenden Kanäle deutlich, daß keineswegs mit einer exponentiell anwachsenden Ionisierung im Sinne der üblichen Elektronenlawine gerechnet werden kann.

Die Leuchterscheinungen der Kanäle lassen im wesentlichen auf einen ähnlichen Ionisierungsverlauf schließen wie die Nebelbilder: Meist ein gleichmäßiges Leuchten längs der Kanäle, zum Teil aber auch Stellen stärkeren Leuchtens innerhalb einzelner Entladungsbahnen. Die Stärke des Leuchtens wechselt, nimmt aber im allgemeinen mit abnehmender Spannung ab. Es ist unwahrscheinlich, daß Spuren, wie sie in Bild 1 festgehalten sind, allein auf Grund ihrer Leuchterscheinung hätten beobachtet werden können.

Da das Einsetzen der leuchtenden Kanäle innerhalb der Streuung mit dem Auftreten der Nebelspuren zusammenfällt, konnten wir nachweisen, daß diese Vorentladungen mit ihren Eigenschaften nicht durch den hohen Feuchtigkeitsgehalt der Nebelkammer beeinflußt oder gar bedingt sind, sondern daß sie auch in trockenen Gasen in gleicher Weise nachzuweisen sind. Für den allgemeinen Charakter dieser Vorentladung spricht auch ihr Auftreten in den Gasen Ar, H_2, N_2 und CO_2, mit denen die Nebelkammer gefüllt wurde; hierbei machte sich der Einfluß des Füllgases auf die Höhe der Anfangsspannung deutlich bemerkbar.

Die Entwicklungszeit der Entladung vom Beginn der Ionisierung bis zum Einsetzen des Durchschlags in einem der entstandenen Kanäle beträgt in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen einige 10^{-8} sec. In dieser Zeitspanne ist also in dem Durchschlagkanal der Übergang zur selbständigen Entladung mit einer Stromsteigerung auf mehrere Amp. erfolgt. Wenn bereits das Anfangselektron diesen Übergang bewirken soll, so sind dazu ganz erhebliche Überspannungen erforderlich. Nach den Versuchen von Strigel[1]) muß man mit rund 80%, nach den Rechnungen von

[1]) R. Strigel, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **9** [2], 52, 1932.

Sämmer[1]) mit mindestens 100% Überspannungen rechnen. Bei unseren Versuchen haben aber die Überspannungen zum Teil nur 10 bis 20% betragen. Nach dem Ablauf der ersten durch das Anfangselektron ausgelösten Lawine ergeben sich dabei Felderhöhungen auf höchstens $\mathfrak{E}/p = 100$ bis 120 Volt/cm · Tor. Dieser Wert reicht nicht aus, um in den kurzen Zeiten den positiven Ionen ihre Ionisierungsenergie zu geben. Das Anfangselektron allein kann also nach den bisherigen Vorstellungen die selbständige Entladung nicht ausgelöst haben.

Es ist in unserem Falle auch weiterhin auszuschließen, daß eine Aufeinanderfolge von mehreren, durch Fremdstrahlung ausgelösten Lawinen die erforderliche Feldverzerrung bewirkt haben. Dazu ist die Einstrahlung viel zu schwach gewesen. Auch wenn in dem einen oder anderen Falle einmal zugleich mehrere Elektronen in der kurzen Entwicklungszeit des Funkens ausgelöst worden sein sollten, so werden sie doch kaum alle in dem engbegrenzten Kanalfußpunkt frei geworden sein. Eine Erzeugung von Nachfolgelawinen durch zusätzlich losgerissene „Klebeelektronen" ist ebenfalls wenig wahrscheinlich. Dagegen sprechen die Versuche von Buss[2]) über Entladungen zwischen Glasplatten. Die Entladungskanäle sind hier offenbar von Klebeelektronen erzeugt. Die zugehörigen Oszillogramme bestätigen, daß alle Kanäle praktisch gleichzeitig entstanden sind. Es müßte im übrigen auch hier die Annahme gemacht werden, daß die nachträglich losgerissenen Elektronen gerade in dem Fußpunkt des Durchschlagkanals frei werden.

Um also die Aufrechterhaltung und schließliche Steigerung des Stromes in dem zum Durchschlag führenden Kanal erklären zu können, bleibt nur die Annahme übrig, daß ein zusätzlicher Vorgang in diesem Kanal die neuen Elektronen auslöst. Soweit wir sehen, kommt hierfür nur Photoionisation in Frage. Es ergibt sich so bei der Erklärung der Stromsteigerung dieselbe Annahme, die wir zur Deutung des Vorwachsens der positiven Kanäle zur Kathode gewählt haben[3]). In beiden Fällen müssen noch besondere Voraussetzungen gemacht werden. Es muß sich um eine Strahlung sehr geringer Reichweite handeln. Nur dann ist es verständlich, daß die Strahlung keine merkliche Verbreiterung der Kanäle bewirkt, bzw. daß sich um die Anfangskanäle keine Tochterkanäle gruppieren, die sonst durch die Strahlung im Gasraum oder an der Kathodenoberfläche ausgelöst werden müßten. Unsere bisherigen Aufnahmen geben jedenfalls keine derartige

[1]) J. J. Sämmer, ZS. f. Phys. **81**, 440, 1933. — [2]) K. Buss, Arch. f. Elektrot. **26**, 261, 1932. — [3]) E. Flegler u. H. Raether, ZS. f. techn. Phys. **16**, 438, 1935.

Gruppierung. Die zweite Voraussetzung ist die Annahme einer Mitwirkung des elektrischen Feldes. Da das durch die Kanalladung entstehende Zusatzfeld an den Enden der vorwachsenden Kanäle Felderhöhungen bewirkt, die in Richtung des Ursprungfeldes am größten sind, läßt sich so das Vorwachsen der Kanäle in Richtung der Feldlinien auch bei verhältnismäßig geringer Feldverzerrungen zwanglos erklären.

Infolge der geringen Reichweite der Strahlung kann sich der Kanal nur durch stückweises Ansetzen von Ionisierungsbahnen der jeweils neu ausgelösten Elektronen nach der Kathode zu verlängern. Da die Elektronen hierbei im Vergleich zur Reichweite der Strahlung nur kleine Wege zurückzulegen brauchen, werden sehr hohe Kopfgeschwindigkeiten entstehen können. Nimmt man die gleiche Art des Vorwachsens für die anodenseitige Kanalspitze an, so werden die Kopfgeschwindigkeiten größer als die Laufgeschwindigkeit eines von der Kathode ausgehenden Elektrons, so daß in beiden Fällen die beobachteten hohen Vorwachsgeschwindigkeiten verständlich werden. Die Ergiebigkeit der Strahlung muß ziemlich groß sein, da, bei der angenommenen kurzen Reichweite, z. B. bei einem mitten in der Entladungsstrecke beginnenden Kanal mehrere Elektronen ausgelöst werden müssen, damit der Anschluß an die Kathode gewonnen wird. Wenn bereits eine solche Ausbeute im Gas vorausgesetzt werden kann, so ist es sehr wahrscheinlich, daß auch im Fußpunkt des Kanals auf der Kathode mindestens ein neues Elektron aus dem Metall ausgelöst wird. Wir haben so in beiden Fällen in kürzester Zeit die selbständige Entladung. Die Bildung stehenbleibender Raumladung, die zur Beschleunigung der positiven Ionen ausreicht, ist jetzt zur Einleitung der selbständigen Entladung nicht mehr notwendig[1]).

Mit der Neubildung der Elektronen geht natürlich eine stetige Steigerung der Raumladung Hand in Hand. Diese dient aber jetzt nur noch dazu, die Entladung auch bei sinkender Elektrodenspannung aufrechtzuerhalten bzw. sie zu stabilisieren.

Herrn Prof. W. O. Schumann, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir wieder für Unterstützung der Untersuchungen.

[1]) Vgl. hierzu auch W. O. Schumann, der auf Grund anderer Überlegungen zu dem Ergebnis kommt, „daß die Raumladung bei Stoß und normalem Druck nicht zur Erklärung der kurzen Durchschlagszeiten ausreicht, daß eine Fadenstruktur der Entladung angenommen werden muß, und daß noch ein Zusatzvorgang, Photoionisierung durch die Entladung oder thermische Ionisierung, nötig ist" (Die Physik **2**. 153. 1934).

Zusammenfassung. Die Untersuchung der Vorentladung im homogenen Felde bei größeren Elektrodenabständen bestätigt die bei kleineren Schlagweiten gewonnenen Ergebnisse und erweitert sie: Die Entladungen werden bei schwacher Bestrahlung von losgerissenen Elektronen an der Kathode oder im Gasraum eingeleitet und verlaufen in Kanalform. Kurze Kanäle lassen auf Lawinenform schließen, die durchgehenden Kanäle weisen dagegen keine exponentielle Ionisierungszunahme auf. Die Anfangsspannung ist von der Bestrahlung abhängig. Die Vorwachsgeschwindigkeiten sind um eine Größenordnung höher als den Elektronenbeweglichkeiten entspricht. Die Entladungsform tritt in feuchten und trockenen Gasen in gleicher Form auf. Der Übergang zur selbständigen Entladung findet innerhalb einiger 10^{-8} sec bei so geringer Überspannung und Fremdstrahlung statt, daß die Ausbildung einer stehenbleibenden Raumladung zur Beschleunigung der positiven Ionen in der kurzen Stoßzeit nicht erfolgen kann. Es muß vielmehr ein zusätzlicher Vorgang (Photoionisation im Verein mit dem elektrischen Felde) angenommen werden, der vermutlich so ergiebig ist, daß damit allein der Übergang zur selbständigen Entladung erklärt werden kann. Die mit dem Übergang zur selbständigen Entladung entstehende Raumladung dient dann nur noch zu ihrer Stabilisierung bzw. Aufrechterhaltung bei absinkender Elektrodenspannung.

Präzisionsmessungen an primitiven Musikinstrumenten.

Von **Manfred Bukofzer** in Basel.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Februar 1936.)

Es wird zunächst angegeben, in welcher Weise und mit welchen Vorteilen gegenüber anderen Tonometern der elektrische Tongenerator zur Messung kleinster Tondistanzen verwendbar ist. Die Panpfeifen werden auf die Veränderlichkeit der Grund- und Obertöne untersucht, wobei die Bedingungen des Anblasens eine besondere Rolle spielen. Jede Pfeife wurde sowohl mit einem Gebläse als auch mit dem Munde angeblasen. Die reine Theorie, welche von der Erregung im Klangfeld ausgeht, wird durch die Art des Anblasens in typischer Weise deformiert. Der jeweilige Schwankungsbereich der Abweichungen wird ermittelt. Schließlich ergibt sich aus der Größe der Abweichung die Widerlegung der „Blasquintentheorie" von v. Hornbostel.

1. Im Mittelpunkt der nachfolgenden Untersuchungen steht die *Panpfeife*, das in der Südsee außerordentlich häufig vorkommende Musikinstrument. Die hier gemessenen Pfeifen wurden mir vom Völkerkundemuseum Basel zur Verfügung gestellt. Die meisten Instrumente stammten aus dem Bereiche Melanesiens.

Das Ziel der Messungen war, auf Grund der festgestellten Abstimmungen der einzelnen Pfeifen über ein etwa vorhandenes Tonsystem Klarheit zu schaffen. Dies System wäre dann mit unserem fälschlich „natürlich" genannten Tonsystem zu vergleichen. Die Frage, warum sich die Systeme unterscheiden, beantwortet nicht die musikalische Akustik, sondern die verstehende Psychologie. Da von Hornbostel die Stimmung der Pfeifen durch eine angeblich bisher vom Physiker nicht beachtete akustische Erscheinung: die Vertiefung des dritten Obertons eines einseitig geschlossenen Rohres zu begründen versuchte[1]), haben wir zu prüfen, ob diese Theorie tatsächlich eine physikalische Grundlage hat. Unsere Aufgabe ist also, die akustischen Bedingungen der einseitig geschlossenen, „gedackten" Pfeife zu untersuchen, wobei zu berücksichtigen ist, daß nur ein durch einen Luftstrom erregtes Instrument für die Musik verbindliche Schlüsse zu ziehen gestattet. Aus diesem Grunde haben wir die *Bedingungen des Anblasens* mit einzubeziehen.

2. Bevor wir die Methode der Messung selbst angeben, müssen wir kurz auf die benutzte *Maßeinheit* eingehen. Der Physiker bezeichnet die Anzahl der Schwingungen in einer Sekunde mit „Hertz" (Hz). Durch diese

[1]) E. M. v. Hornbostel, Geiger u. Scheels Handb. d. Phys., Bd. VIII, S. 430.

Zahl ist die Tonhöhe eindeutig bestimmt. Der Musiker, dem es zumeist nicht auf die absolute Tonhöhe ankommt, sondern auf *Tonverhältnisse*, braucht also auch stets das Verhältnis der Schwingungszahlen. Dies Verhältnis ist jedoch nicht anschaulich, da man ihm die Intervallgröße nicht sofort ansehen kann. Eine anschauliche und zugleich höchst genaue Maßeinheit ist die von Ellis[1]) angegebene Rechnung in *Cents*. Als Grundlage dient der temperierte Halbton, wie er auf dem Klavier gestimmt wird. Diesen teilt man in 100 geometrisch gleiche Teile. Da die Oktave (2 : 1) zwölf Halbtöne enthält, so hat sie dementsprechend 1200 Cents (C). Es ergibt sich also, wenn n die Zahl der Hz ist:

$$n \cdot k^{1200} = 2\,n,$$

woraus: $k = \sqrt[1200]{2} = 1{,}00058$. Bequemer ist es, logarithmisch vorzugehen und zu schreiben:

$$\log k = \frac{1}{1200} \cdot \log 2 = 0{,}000\,250\,858\ldots$$

Die „Centszahl" C für irgendein Intervall ergibt sich dann logarithmisch aus dem Verhältnis der Schwingungszahlen in Hz für diese Intervalle und obigem Faktor k wie folgt:

Reine Quinte: Schwingungszahlenverhältnis $3 : 2 = 1{,}5$,

$$C \cdot \log k = \log 1{,}5.$$

Es ist $\log 1{,}5 = 0{,}1760913$, es ist $\log k = 0{,}0002509$,

$$C = \frac{\log 1{,}5}{\log k} = 701{,}83.$$

Die reine Quinte ist also 701,83 C groß, was unbedenklich auf 702 C abgerundet werden kann. Über die Vorteile der Rechnung in Cents, die von der absoluten Tonhöhe unabhängig ist, hat von Hornbostel[2]) berichtet. Hier seien nur die Größen einiger oft wiederkehrender Intervalle angeführt:

Oktave	1200 C			
Quinte	700 C	(temperiert)	702 C	(rein)
Tritonus	600 C	„	590 C	„
Quarte	500 C	„	498 C	„
Ganzton	200 C	„	204 C	„
Halbton	100 C	„	112 C	„

[1]) A. J. Ellis, On the musical scales of various nations, Journ. of the Soc. of Arts, 33, 1885. Übersetzung: Sammelbände f. vergl. Musikwissensch. I. — [2]) E. M. von Hornbostel, ZS. f. Phys. **6**. 29. 1921; Geiger u. Scheels Handb. d. Phys., Bd. VIII, S. 426.

Habe ich ein Intervall von 150 C gemessen, so sehe ich sofort, daß es in der Mitte zwischen einem Halb- und einem Ganzton liegt. Es handelt sich also um einen Dreiviertelton, der in der nichteuropäischen Musik oft vorkommt.

3. Meßmethode. Zur Messung diente ein Schwebungstongenerator, wie ihn Lehmann[1]) beschreibt. Um das Tonkontinuum in der notwendigen Feinheit variieren zu können, wurde zu dem einen Schwingkreis ein (aus einem Stück gefräster) Präzisionsdrehkondensator geschaltet, dessen Teilkreis bis auf $^1/_{10}{}^0$ genau ablesbar war. Durch entsprechende Parallel- und Serienschaltung des Drehkondensators mit verschiedenen Zusatzblockkondensatoren teilten wir den zu messenden Tonraum, der von 190 bis zu 1600 Hz reichte, so in drei Meßbereiche, daß jeweils eine Drehung des Kondensators um 120^0 ungefähr einer Oktave, also 1200 C entsprach. Somit machte 1^0 in sehr grober Annäherung etwa 10 C aus. Der I. Bereich umfaßte die Töne von 190 bis 450 Hz, der II. die von 350 bis 800 Hz, der III. die von 750 bis 1600 Hz.

Die Eichung des Generators erfolgte nach der Schwebungsmethode mittels eines Normalstimmgabelsatzes von Koenig, Paris. Die Eichkurve trugen wir auf halblogarithmisches Papier auf, wodurch sich die Kurven streckten und genauer ablesbar waren. Die Röhren des Tongenerators mußten mindestens 3 Stunden eingebrannt sein, ehe konstante Verhältnisse eintraten. Außerdem war die Eichung vor und nach jeder Messung zu kontrollieren. Der III. Meßbereich hielt sich praktisch konstant. Die Eichkurven der beiden anderen Bereiche konnten sich nach mehreren Meßstunden zwar noch ändern, jedoch handelte es sich stets um Parallelverschiebung der Kurven. Den Emissionsstrom kontrollierte ein Milliamperemeter.

Der Meßfehler des Tongenerators beträgt 0,25 %. Ein Ton von 800 Hz, der im II. Bereich gemessen wurde, konnte im III. Bereich 802 Hz ergeben. Entsprechend betrug die Abweichung zwischen dem I. und II. Bereich etwa 1 Hz. Dies gilt jedoch nur, wenn der zu messende Ton absolut konstante Höhe hat, was bei angeblasenen Pfeifen, wie wir sehen werden, nicht der Fall ist. Ein Fehler zwischen dem gemessenen Ton und demjenigen des Generators war wegen der Schwebungskontrolle praktisch ausgeschlossen. Eine falsche Eichung wurde beim Auftragen der Kurve sofort sichtbar, ebenso eine falsche Auftragung der Kurve selbst. Fehlerhafte Lesung am Kondensator oder an der Eichkurve konnte durch mehrmalige Ablesung

[1]) Werner Lehmann. Helv. Phys. Acta **6**, 18 ff., 1933.

der gleichen Instrumente ausgeschaltet werden. Als Fehlerquelle bleiben nur die Interpolationsfehler zwischen den einzelnen Eichpunkten bestehen, woraus sich der Meßfehler von 0,25% ergibt.

4. Vergleich mit anderen Meßmethoden. Der Vorteil der oben beschriebenen Methode liegt in ihrer Genauigkeit. Verglichen mit den sonst üblichen Meßinstrumenten: dem Appunschen Tonometer (ein Satz von Zungenpfeifen, bei dem jede Pfeife zur anderen um einen bestimmten Betrag schwebt) und dem Reisetonometer von Hornbostel (Zungenpfeife mit verschiebbarer Stimmkrücke) hat der elektrische Tongenerator den Vorteil, durch sämtliche Oktaven des Hörbereichs anwendbar zu sein, während die beiden anderen Meßgeräte nur eine Oktave umfassen. Dadurch entsteht weiter die Notwendigkeit, sämtliche zu messenden Töne in diese Normoktave mit dem Gehör zu transponieren, was bei großem Unterschied der Klangfarbe ohne Schwebungskontrolle auch bei wiederholten Messungen zu keinem genauen Ergebnis führen kann. Außerdem lassen sich alle Zungenpfeifen durch stärkeres Anblasen „ziehen". Weder das Appunsche noch das Hornbostelsche Tonometer sind konstant. Für das Appunsche Tonometer gibt deshalb Stumpf[1]) eine Korrektionsanweisung. Die Stimmkrücke kann schon wegen ihrer Verschiebbarkeit keine konstanten Verhältnisse von der notwendigen Feinheit schaffen, abgesehen davon, daß sich die Zunge durch Temperaturschwankungen in ihrer Länge verändert. Hornbostel gibt als seinen Meßfehler 0,5% an[2]), was — wie wir später sehen werden — viel zu niedrig gegriffen ist.

Der elektrische Tongenerator bietet außerdem den Vorteil, die sofortige Ablesung in Cents zu ermöglichen. In diesem Falle wird beim Auftragen der Eichkurve die Ordinate nicht nur in Hz eingeteilt, sondern dazu in Cents, die vom tiefsten Eichpunkt aus zu berechnen sind. Das Verhältnis der gemessenen Töne ergibt sich dann durch einfache Subtraktion. Dies *Centometer* erspart also die oft mühsame Umrechnung von Hz in Cents. Zur Erleichterung dieser Umrechnung hat von Hornbostel eine „Tafel zur logarithmischen Darstellung von Zahlenverhältnissen" publiziert[3]). Jedoch ist das oben unter Ziffer 2 angegebene Verfahren unter Zuhilfenahme des Rechenschiebers noch bequemer.

5. Elementare Theorie des gedackten Rohres. Zwischen der geometrischen Länge L einer gedackten Pfeife und der Wellenlänge λ bzw. der Schwingungszahl n ihres Grundtones besteht eine verhältnismäßig komplizierte Be-

[1]) C. Stumpf, Sammelbände f. vergl. Musikwissensch. I, S. 131. — [2]) E. M. v. Hornbostel, ZS. f. Ethnologie **43**, 605, 1911. — [3]) E. M. v. Hornbostel, ZS. f. Phys. **6**, 29, 1921.

ziehung. Die elementare Pfeifentheorie, die von der Annahme ausgeht, daß am freien Ende der Druck Null herrsche, versagt nämlich zugleich mit dieser unzutreffenden Annahme. Man kann sich zunächst mit der sogenannten *Mündungskorrektion* δ helfen und λ als Summe der Pfeifenlänge und dieser Korrektion δ darstellen, wie dies die Fig. 1 veranschaulicht:

$$\frac{\lambda}{4} = L + \delta. \tag{1}$$

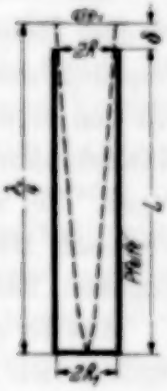


Fig. 1.

Hat man auf diese Weise den Wert für λ bestimmt, so ergibt sich die Schwingungszahl n des Grundtones aus dem Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles c zu der Wellenlänge λ:

$$n = \frac{c}{\lambda}. \tag{2}$$

Für die präzise Berechnung der Frequenz n ist die Größe der Mündungskorrektion δ äußerst wichtig. Die strengen Theorien der Pfeifenschwingungen, wie sie Helmholtz (1860) und Rayleigh (1877) gegeben haben, lassen die Mündungskorrektion als Funktion der geometrischen Dimensionen der Pfeife erscheinen. Dies heißt, daß theoretisch die Mündungskorrektion für Grund- und Obertöne verschieden ist. Nach den Rechnungen von Helmholtz ist:

$$k \cdot \left(\frac{\pi R_1^2}{2R} - \frac{\pi}{4} R\right) = \operatorname{tg}(k \cdot \delta) \quad \left[k = \frac{2\pi}{\lambda}\right]. \tag{3}$$

Unter der Voraussetzung, daß $\operatorname{tg}(k \cdot \delta) \simeq k \cdot \delta$ gesetzt werden kann, gibt Helmholtz dann die Näherungsformel für δ in Abhängigkeit vom Radius der Pfeife R_1 und vom Radius der Mündung R:

$$\delta = \frac{\pi (R_1^2 - \frac{1}{2} R^2)}{2R}. \tag{4}$$

Da bei Panpfeifen grundsätzlich $R_1 = R$ ist, so vereinfacht sich (4) zu

$$\delta = \frac{\pi}{4} R = 0{,}7854\, R. \tag{5}$$

Zu einem etwas höheren Näherungswert führen jedoch die Berechnungen von Rayleigh. Dieser bestimmte die Größe von δ mit

$$\frac{\pi}{4} R < \delta < \frac{8}{3\pi} R. \qquad 0{,}785\, R < \delta < 0{,}849\, R. \tag{6}$$

Als Durchschnittswert ermittelte Rayleigh $\delta = 0{,}82\, R$.

Die Rechnungen von Helmholtz und die von Rayleigh beziehen sich nun beide auf ein Rohr *mit Mündungsflansch*. Da dieser aber bei den Panpfeifen fehlt, müssen wir den Wert für ein Rohr ohne Flansch zugrunde legen.

Auf Grund einer experimentellen Untersuchung kam Rayleigh zu dem Resultat, daß beim Fehlen des Mündungsflansches 0,2 R von dem ursprünglichen Wert von δ zu subtrahieren sei. Dies stimmt auch annähernd mit den experimentellen Ermittlungen von Boehm[1]) überein, der für die Mündungskorrektion eines flanschlosen Rohres den Wert von 0,656 R angab. Bei allen unseren Rechnungen in der vorliegenden Arbeit haben wir nach Rayleigh $\delta = 0{,}62\,R$ angenommen. Wir ersehen aus diesen Angaben, daß ein Mündungsflansch den Ton der Pfeife *vertieft*.

Aus der allgemeinen Formel für die gedackte Pfeife von Helmholtz (3) ergeben sich noch zwei in der Folge für uns wichtige Abhängigkeiten der Schwingungszahl von den Radien der Pfeife und der Mündung. Löst man die Formel graphisch, wie es Hardung in seiner unter Ziffer 6 zitierten Arbeit tut, so ist ohne weiteres ersichtlich, daß mit Vergrößerung von R_1 auch der Wert für δ ansteigt. Weite Pfeifen ergeben also tiefere Töne als enge Rohre gleicher Länge. Ist jedoch R nicht $= R_1$, sondern wird bei gleich langen und gleich weiten Pfeifen nur die Mündung verengert, so muß wieder mit der Verkürzung von R der Wert für δ größer werden. Die *Verengung der Mündung* erzeugt also eine *Vertiefung* des Tones, was bei der Berücksichtigung der Anblasebedingungen von großer Bedeutung sein wird.

6. Drei Methoden der Pfeifenerregung. Die Pfeifen können grundsätzlich auf drei Arten erregt werden:

1. im Klangfeld, wo das Rohr als Resonator wirkt (Mündungskorrektion $= \delta$),

2. durch Anblasen mit einem Gebläse (Mündungskorrektion $= \delta'$),

3. durch Anblasen mit dem Munde (Mündungskorrektion $= \mu$).

Bei der musikalischen Verwendung der Pfeifen sind nur die beiden zuletzt aufgeführten Erregungsarten von Belang, während die erste (die bisher einzig untersuchte) die akustisch einwandfreien Resultate auch für die strenge Theorie liefert. Über die exakte experimentelle Bestimmung der Mündungskorrektion δ mit Hilfe der Erregung im Klangfeld besteht eine umfangreiche Literatur, die von Kalähne[2]) zitiert wird. Eine Arbeit von

[1]) W. M. Boehm. Phys. Rev. **31**. 332. 1910. — [2]) A. Kalähne. Geiger u. Scheels Handb. d. Phys., Bd. VIII. Schallerzeugung mit mechanischen Mitteln. Ziffer 83. S. 256.

Hardung, welche die Größe von δ für Grundton und verschiedene Obertöne nach der Resonanzmethode ermittelt, steht unmittelbar vor ihrem Abschluß.

Da die gedackten Rohre als Musikinstrumente (Panpfeifen) gebraucht werden, geht unsere Untersuchung der Frage nach, in welchem Maße die elementaren akustischen Erscheinungen durch die Bedingungen des Anblasens *deformiert* werden. Wir berücksichtigen deshalb die zweite und dritte Erregungsart und ziehen die Resonanzmethode nur zum Vergleich heran, indem wir den Wert für δ nach der Näherungslösung von Rayleigh berechnen. Da unsere Messungen bei einer Durchschnittstemperatur von 19° C ausgeführt wurden, legen wir auch bei der rechnerischen Bestimmung der Frequenzen eine Schallgeschwindigkeit von $c = 343$ m/sec zugrunde.

Der Vergleich der drei Arten der Pfeifenerregung in bezug auf die erzeugte Frequenz ergibt nun ein bei allen experimentellen Untersuchungen wiederkehrendes Bild. Die Messungen ergaben:

Pfeife Vb, 3326.

Mechanisch geblasen	Gerechnet	Mit Mund geblasen	Verhältnisse in Cents		
470 Hz	468 Hz	461 Hz	0	0	0
618	613	594	472	468	442
779	762	740	400	376	381
541	534	526	244	227	228
721	712	692	496	500	475
499	496	490	104	101	105
650	648	629	457	462	432
843	830	810	450	428	438

Die durch mechanisches Anblasen erzielten Werte sind also stets die höchsten, das Anblasen mit dem Munde ergibt die niedrigsten, während die berechneten Werte in der Mitte liegen, die aber von den durch Anblasen mit dem Munde gewonnenen Zahlen viel weiter abstehen als von den durch mechanisches Anblasen erzeugten. Die Mündungskorrektion ist bei allen drei Arten der Pfeifenerregung verschieden, jedoch in dem konstanten Verhältnis:

$$\delta' < \delta < \mu. \tag{7}$$

Aus dem Vergleich der Centsreihen ist zu entnehmen, daß die drei Erregungsarten an den *Tonverhältnissen* innerhalb einer Fehlergrenze von etwa 25 C nichts ändern, wenn auch die absoluten Tonhöhen der drei Reihen jeweils verschieden sind. Man sieht weiter, daß bereits die bloße Berechnung der Frequenz befriedigende Resultate erzielen kann. Dies ist besonders dann wichtig, wenn ein Bambusrohr zerbrochen ist und nicht mehr anspricht.

7. Die Bedingungen des Anblasens mit einem Gebläse. Wir haben hier zu untersuchen, warum $\delta' < \delta$. Zum Anblasen diente ein 0,7 cm breiter bandförmiger Luftstrom von durchschnittlich 10 cm Wasserdruck vor der Austrittsöffnung, der durch ein kleines Gebläse erzeugt wurde. Die mit Hilfe eines Pitotrohres gemessene Luftstromgeschwindigkeit betrug bei dem angegebenen Druck:

19	m/sec	bei	1,2	cm	Abstand	von	der Düse
22,2	„	„	0,8	„	„	„	„
31,4	„	„	0,5	„	„	„	„
37,7	„	„	0,2	„	„	„	„

Der Luftstrom muß stets auf die der Düse gegenüberliegende Kante des Rohres auftreffen, wenn der Eigenton der Pfeife ansprechen soll. Die Fig. 2 und 3 veranschaulichen die falsche und die richtige Stellung der Düse.

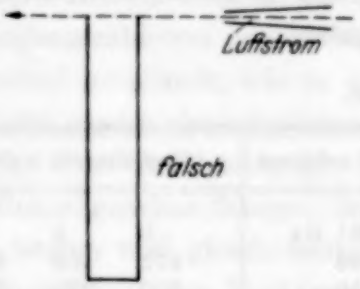


Fig. 2.

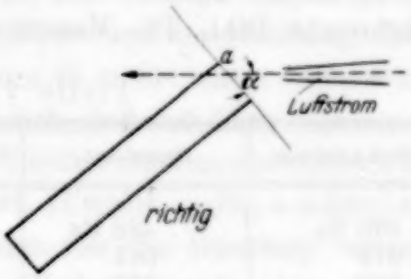


Fig. 3.

Der Winkel α muß mindestens 15 bis 20^0 betragen. Die Kante *a* wirkt in diesem Falle wie die Lippe einer Orgelpfeife. Bei unverändertem Einfallswinkel α sprechen die Pfeifen nicht alle gleichmäßig gut an. Wie ohne weiteres zu verstehen ist, muß α bei weit mensurierten Pfeifen größer genommen werden als bei eng mensurierten. Als günstigster Winkel wurde jedesmal der betrachtet, bei dem die Pfeife am *intensivsten* ansprach. Dies Prinzip der *optimalen Erregung* förderte die Genauigkeit der Messungen, es ist bei allen Untersuchungen berücksichtigt worden.

Der methodische Einwand, daß die Erregung durch ein Gebläse unzulässig sei, da die Primitiven die Pfeifen nur mit dem Munde anblasen erledigt sich mit dem Hinweis auf die Übereinstimmung der Tonverhältnisse Das Anblasen mit dem Gebläse hat vor dem Anblasen mit dem Munde zwei Vorteile:

1. Der erzeugte Pfeifenton ist in seiner Höhe konstant und in seiner Dauer nicht begrenzt. Er ist deshalb mit Schwebungskontrolle exakt meßbar.

2. Anblasewinkel und Geschwindigkeit des Luftstromes sind definiert.

Beides trifft beim Anblasen mit dem Munde nicht zu.

Kommen wir nun zu der Frage, warum $\delta' < \delta$ ist. Es ist klar, daß der Luftstrom das „überstehende Wellenende" δ nicht zur vollen Ausbildung kommen läßt. Über die Wirkung des Luftstromes kann uns die oben mitgeteilte Pfeife Vb, 3326 unterrichten. Wir stellen auf folgender Tabelle die Wellenlängen der errechneten und der durch mechanisches Anblasen gefundenen Frequenzen nebeneinander. Diese beiden Reihen vergleichen wir dann mit $4\,L$, also der nicht reduzierten Wellenlänge. Durch Subtraktion der errechneten und gemessenen Wellenlängen von $4\,L$ erhalten wir dann die Größe der jeweiligen Mündungskorrektion $4\,\delta$ und $4\,\delta'$:

$4\,L$	(Berechnet) λ	(Gefunden) λ'	δ	δ'
72,0 cm	73,2 cm	73,0 cm	0,3 cm	0,25 cm
54,8	56,0	55,5	0,3	0,17
44,0	45,05	44,1	0,26	0,02
63,2	64,23	63,4	0,25	0,05
47,2	48,22	47,6	0,25	0,10
68,0	69,08	68,7	0,27	0,18
52,0	52,9	52,75	0,22	0,19
40,4	41,35	40,7	0,24	0,08

Wir sehen, daß δ in jedem Falle größer als δ' ist. Beim dritten Rohr ist δ' schon so klein, daß λ' praktisch mit $4\,L$ zusammenfällt. Hier ist also die Mündungskorrektion praktisch gleich Null. Die Störung des überstehenden Wellenendes hängt in erster Linie von dem Anblasewinkel α ab. Dies beweist folgende Messung, bei der genau auf gleichbleibenden Abstand von der Düse geachtet wurde. Allein durch die Änderung des Anblasewinkels ergaben sich folgende Resultate:

Pfeife Vb, 3324.

Winkel 15–20°	Winkel 70–80°	Streuung	Winkel 15–20°	Winkel 70–80°	Streuung
592 Hz	582 Hz	30 C	708 Hz	692 Hz	39 C
673	656	41	810	795	32

Wir sehen, daß bei einem kleinen Anblasewinkel die Ausbildung des überstehenden Endes empfindlich gestört wird, während ein großer Winkel, bei dem der Luftstrom fast senkrecht auf die Blaskante trifft, seine Ausbildung erleichtert. Es wäre zunächst die Annahme naheliegend, daß dies senkrechte Hineinblasen in die Pfeife das überstehende Ende gleichsam in die Pfeife hineindrücken müßte, das Gegenteil ist jedoch der Fall. Wie stark nun die Störung bei der soeben angeführten Pfeife ist, ergibt sich, wenn

man die Frequenzen der Pfeife ohne und mit Reduktion ausrechnet und die Reihen untereinander vergleicht.

(Pfeife Vb, 3324).

Ohne Reduktion	Mit Reduktion	Streuung	Länge	Weite
592 Hz	579 Hz	38 C	14,5 cm	0,95 cm
673	658	36	12,75	0,91
709	694	36	12,1	0,79
823	808	32	10,4	0,7

Vergleichen wir nun die durch mechanisches Anblasen gewonnenen Werte mit den errechneten, so sehen wir, daß bei einem Anblasewinkel von 15 bis 20° die Mündungskorrektion bei den ersten drei Rohren vollkommen überflüssig wurde, da die Frequenzen mit den errechneten ohne Mündungskorrektion zusammenfallen. Andererseits stellen wir fest, wie bei einem Anblasewinkel von ungefähr 80° das überstehende Ende sich nicht nur ausbilden kann, sondern sogar bei den letzten drei Rohren noch verlängert wird. Dies rührt daher, daß beim senkrechten Anblasen die Düse selbst die Pfeifenmündung verengt, was vertiefend wirkt, wie wir unter Ziffer 6 sahen. Die beträchtliche Abweichung der Werte untereinander bei verändertem Anblasewinkel zeigt deutlich, wie wichtig die Innehaltung des Winkels ist, da die Unterschiede sich allgemein über 30 C halten. Dabei ist zu betonen, daß bei dieser Messung natürlich keine Rücksicht auf optimale Erregung genommen werden konnte. Bei Beachtung der größten Lautstärke stellte sich ein Winkel von $\alpha = 40$ bis 50° als besonders günstig heraus.

8. Die Veränderlichkeit der Eigentöne einer mechanisch erregten Pfeife. Aus der Tatsache, daß der Luftstrom die Ausbildung des überstehenden Wellenendes beeinträchtigt, läßt sich auf einfache Weise die Streuung der Eigentonhöhen ermitteln, welcher die Pfeife beim mechanischen Anblasen unterliegen kann. Wie ohne weiteres verständlich, ist die Streuung eine Funktion der Mündungskorrektion. Wird die Mündungskorrektion zu Null, so ist die Wellenlänge $\lambda = 4\,L$, bei ungestörter Ausbildung des überstehenden Wellenendes ist $\lambda = 4\,(L + \delta)$. Für eine mechanisch erregte Pfeife gilt allgemein:

$$4\,L < \lambda < 4\,(L + \delta).$$

Wir haben oben gesehen, daß bei $\alpha = 15$ bis 20° $\lambda = 4\,L$, bei $\alpha = 80°$ $\lambda = 4\,(L + \delta)$ werden kann. Die größtmögliche Streuung der Eigentöne einer Pfeife entspricht nun der Spanne zwischen der nicht-reduzierten und der reduzierten Wellenlänge. Diese Spanne ist in nachstehender

Tabelle für die in praxi oft vorkommenden Längen (30 bis 8 cm) und Weiten (2,0 bis 0,6 cm) errechnet worden. Wir haben dabei die extremen Fälle eines sehr langen und sehr engen oder eines sehr kurzen und sehr weiten Rohres eingeklammert, da solche Pfeifen nicht ansprechen. Die Streuung ist durch die Centszahlen unmittelbar gegeben.

4 *L*	Nicht reduz.	Weite 2,0		Weite 1,5		Weite 1,3		Weite 1,0		Weite 0,6	
cm	Hz	Hz	C	Hz	C	Hz	C	Hz	C	Hz	C
120	285,5	280	36	281,5	24	282	20	(282,5	16)	(284,5	8)
108	317	310	38	312	27	313	23	314	17	316	9
100	343	334	44	337	30	338	25	339	20	341	10
92	373	363	48	366	35	367	28	368	23	370	13
80	429	417	52	419	40	420	34	423	24)	425	16
72	477	461,5	56	465	44	467	38	469	30	472	20
64	537	517	64	521	51	523	46	527	32	531	22
56	613	588	72	593	56	596	52	601	35	606	24)
48	715	680	86	688	64	692	58	699	40	704	28
40	858	(808	100)	(820	76)	825	64	835	46	844	31
36	954	(893	113)	(907	86)	(913	76)	924	56	935	34
32	1071	(996	128)	(1011	100)	(1020	86)	1032	64	1047	44

Die Tabelle ergibt klar, daß die Streuung bei kleinen Rohrlängen immer rascher ansteigt. Bei langen Rohren ist die Streuung kleiner, wobei jedoch zu bemerken ist, daß lange Rohre oft (wie in einigen Fällen bei unseren Messungen) bis zu 2,4 cm weit sein können, womit sich die Streuung wieder erhöht. Mit dieser theoretischen Ermittlung der größtmöglichen Streuung stimmen nun die experimentellen Resultate gut überein, obwohl es zunächst unmöglich scheint, daß ein Rohr von 14 cm Länge und 1,3 cm Weite eine Streuung von über einem Viertelton (52 C) haben kann. Die nachstehend aufgeführte Pfeife wurde auf ihre größtmögliche Streuung untersucht, indem wir sowohl den Anblasewinkel wie die Luftstromgeschwindigkeit veränderten. Jedes Rohr wurde 6- bis 10mal gemessen. Die Streuung betrug:

Pfeife Vb, 3322.

1.	257 Hz (Mittelwerte)	40 C
2.	282	31
3.	312	33
4.	351	29
5.	380	55
6.	421	41
7.	457	53
8.	493	66
9.	531,5	23
	Mittel:	41 C

Wir sehen, daß die Streuung einer mechanisch erregten Pfeife noch beträchtlich größer werden kann, als es aus der Tabelle der theoretischen Werte hervorgeht, da hier die veränderte Luftstromgeschwindigkeit und die Verengung der Pfeifenmündung bei großer Nähe der Düse neue Unsicherheitsfaktoren bedeuten. Dies ist besonders beim Anblasen mit dem Munde von großer Wichtigkeit. Eine andere Bestimmung der Streuung haben wir bereits mit der Pfeife Vb, 3324, unter Ziffer 7 gegeben, bei der nur der Anblasewinkel geändert wurde. Hier war die Streuung zwar kleiner, hielt sich jedoch auch über 30 C.

Gegenüber diesen Ergebnissen, bei denen nicht auf optimale Erregung geachtet werden konnte, versuchten wir nun die *kleinstmögliche* Streuung zu bestimmen. Unter Innehaltung aller oben angeführten Vorsichtsmaßnahmen ergaben zwei Messungen der gleichen Pfeife an verschiedenen Tagen folgende Werte:

Pfeife Vb, 3325.

Hz	Hz	Differenz	%
396	395	1	0,25
464	464	0	0,0
498	503	5	1,0
545	546	1	0,2
603	607	4	0,7
665	660	5	0,9
719	715	4	0,6
782	789	7	1,0
845	846	1	0,12
918	934	16	1,7
		Mittel:	0,65

Die Genauigkeit der Messung bei mechanischer Erregung der Pfeifen ist also im besten Falle 0,65%, d. h. eine Pfeife läßt sich bestenfalls auf 12 C genau messen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Streuung bei Rohren großer Länge noch kleiner sein kann, da δ' bei einem großen Wert von $4\,L$ relativ viel weniger ausmacht als bei einem kleinen. Infolgedessen ist die Durchschnittsgenauigkeit bei Rohren unter etwa 10 cm nur 0,8 bis 1,0%.

9. Die Bedingungen des Anblasens mit dem Munde. Für diese Art der Erregung haben wir bereits das Grundverhältnis unter Ziffer 6 (7) angegeben: $\mu > \delta$. Die faktische Vertiefung der Tonhöhe erklärt sich durch zwei Faktoren:

1. verlängert die Lippe, die sich beim Blasen an die Pfeife lehnt, die effektive Länge des Rohres,

2. verursacht die mehr oder minder starke Überwölbung der Lippe über den Mündungsrand eine Verengung von R. Dadurch muß sich der Ton, wie wir unter Ziffer 5 ausführten, beträchtlich vertiefen.

Der Anblasewinkel ist im allgemeinen nicht kleiner als 30^0. Unsere Fig. 4 erspart wohl umständliche Erklärungen.

Zunächst ist zu fragen, wie groß die Vertiefung (im Vergleich zu den gerechneten Werten) ist. Aus den Messungen ergab sich, daß der *Mindestwert der Vertiefung* 1% beträgt. Ein mit dem Munde angeblasenes Rohr ist also mindestens 18 C tiefer als ein im Klangfeld erregtes (bzw. als der errechnete Wert). Der mittlere Unterschied der Tonhöhen bei den verschiedenen Erregungsarten ist jedoch weit größer, er beträgt über oder um 2%. Vergleichen wir die Werte der durch diese beiden Arten erzeugten Frequenzen bei der Pfeife Vb, 3326, die wir unter Ziffer 6 anführten, so erhalten wir:

24 C
56
48
28
50
22
50
40
Mittel: 40 C

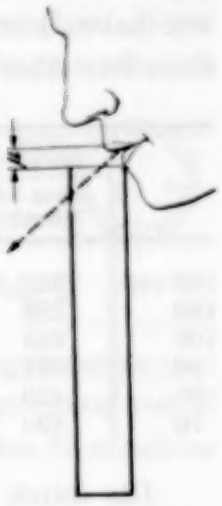


Fig. 4.

Da 2% der Schwingungszahl etwa 35 C entsprechen, ist die Vertiefung hier sogar größer als 2%. Diese Vertiefung darf keinesfalls mit der Streuung der Eigentöne verwechselt werden, da sie ja relativ konstant auftritt, vor allem deshalb, weil sie eine Folge der Anblasebedingungen ist. Rechnen wir nun die Vertiefung um ungefähr 40 C in die Wellenlängen um, etwa beim dritten Rohr der eben aufgeführten Pfeife, wo die Vertiefung 48 C beträgt, so sehen wir:

Gerechnet	Mit Mund geblasen	
762 Hz $\lambda = 45{,}05$ cm	740 Hz $\lambda = 46{,}4$ cm	Differenz $4\,(\mu - \delta) = 1{,}35$ cm

Aus diesem Beispiel geht hervor, daß allein die Lippe eine Verlängerung von 1,35 cm bewirkt haben muß. Dabei nehmen wir noch an, daß sich das überstehende Wellenende ungestört habe ausbilden können, denn $\lambda = 45{,}05$ ist ja bereits der reduzierte Wert. Bei der Bestimmung von μ dürfen wir

diese Voraussetzung jedoch nicht machen, sondern müssen die unreduzierte Wellenlänge $4\,L$, die 44,0 cm beträgt, dem Vergleich zugrunde legen. Die Differenz ist hier $= 4\,\mu = 2{,}4$ cm: somit ist $\mu = 0{,}6$ cm. Wir erinnern uns, daß bei diesem Rohr $\delta = 0{,}26$ cm war. Der Grundsatz $\mu > \delta$ bestätigt sich damit. Zwischen μ und δ besteht aber noch der prinzipielle Unterschied, daß δ im wesentlichen eine Funktion von R ist, während μ eine von den geometrischen Dimensionen der Pfeife fast unabhängige und relativ konstante Größe darstellt. Bei verschiedener Rohrlänge muß sich das konstante μ jedoch verschieden auswirken.

Dies zeigt die nachstehende Tabelle, in der die Wellenlängen und die daraus berechneten Frequenzen in Hertz jeweils den Schwingungszahlen gegenüberstehen, die sich bei Verlängerung der Wellenlänge um $4\,\mu$ ergeben. Wir haben hier $\mu = 0{,}5$ cm gesetzt, was in den meisten Fällen sicher zu klein ist. Aber bereits dieser Mindestwert zeigt folgendes Ergebnis:

λ	Berechnete Frequenzen		Unterschied	λ	Berechnete Frequenzen		Unterschied
	ohne Verlängerung	mit Verlängerung			ohne Verlängerung	mit Verlängerung	
150 cm	229 Hz	225 Hz	30 C	60 cm	572 Hz	553 Hz	56 C
120	286	281	32	50	686	660	66
100	343	336	35	40	858	817	80
90	381,5	373	39	35	980	928	94
80	429	418	42	30	1141	1070	111
70	490	477	46	25	1370	1270	131

Die durch den Lippenansatz bedingte Größe von μ macht bei abnehmender Wellenlänge also immer mehr aus. Es ist daher, streng genommen, nicht zulässig, von einem Durchschnittswert der Vertiefung zu sprechen. Da jedoch die Pfeifen nur bei einem bestimmten Ansatz der Lippe optimal ansprechen, findet in praxi ein Ausgleich statt: Bei langen, schlecht ansprechenden Rohren ist μ größer, bei kurzen, gut ansprechenden Rohren ist μ kleiner als der Durchschnittswert. Trotzdem ist die Vertiefung bei der Tonhöhenmessung ein großer Unsicherheitsfaktor. Da ein Lippenansatz niemals genau reproduzierbar ist, sind alle hohen Pfeifentöne unsicher. Wenn ein 6 cm langes Rohr nur um 1 mm im Lippenansatz verändert wird, macht dies schon 26 C aus! Hornbostel[1]) erklärte die Ungenauigkeit mit der Annahme, daß hohe Töne schwer abstimmbar seien. Jedoch sind die Töne um 1200 Hz an sich außerordentlich gut stimm- und meßbar, nur erscheint wegen der unkontrollierten Anblasehaltung der Ton des

[1]) E. M. v. Hornbostel, ZS. f. Ethnologie **43**, 610, 1911.

gleichen Rohres bei jedem Anblasen anders. Aus diesem Grunde ist auch die Streuung beim Anblasen mit dem Munde größer als bei mechanischer Erregung der Pfeife.

10. Die Veränderlichkeit der Eigentöne einer mit dem Munde angeblasenen Pfeife. Bei der Streuungsbestimmung benutzte ich außer den Bambuspfeifen noch Glasrohre verschiedener Wandstärke, Länge und Weite. Dazu kamen noch verschieden weite Rohre aus $^1/_2$ mm starkem Messingblech. Diese Rohre waren nach Art eines Posaunenzuges konstruiert, damit man bei konstanter Weite die Länge variieren konnte. Beim Vergleich der Glas- mit den Messingpfeifen stellte sich heraus, daß bei exakt gleicher Mensur stets das Messingrohr eine beträchtliche Vertiefung gegenüber dem Glasrohr aufwies. Auch wenn (bei gleicher Länge) das Glasrohr weiter war als das Messingrohr, gab das Glasrohr wider Erwarten den höheren Ton. Wenn man die Wanddicke des Glasrohres (ungefähr 1,5 mm) als Mündungsflansch auffassen wollte, müßte der Ton des Glasrohres gerade *tiefer* sein als der des Messingrohres, da ein Flansch vertiefend wirkt (vgl. Ziffer 5). Der scheinbare Widerspruch läßt sich jedoch durch die Bedingungen des Anblasens erklären. Je dicker nämlich die Wand der Pfeife ist, um so weniger kann die sich überwölbende Lippe den Mündungsradius R verengern und damit den Ton vertiefen, während beim Messingrohr die Verengung von R voll zur Geltung kommt. Dies geht aus Fig. 5 ohne weiteren Kommentar hervor.

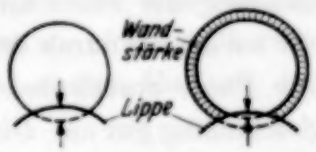


Fig. 5.

Die Bambusrohre verhalten sich wegen ihrer relativen Wandstärke ähnlich wie die Glasrohre.

Aus der Fig. 5 folgt weiter, daß die beim Anblasen mit dem Munde stets auftretende Vertiefung des Tones bei den Pfeifen aus Messingblech am stärksten bemerkbar sein muß. Dies zeigen die folgenden Messungen einer Messingpfeife von 1,2 cm Weite:

L	Gerechnet	Mit Mund geblasen	Unterschied	L	Gerechnet	Mit Mund geblasen	Unterschied
27 cm	313 Hz	294 Hz	110 C	18 cm	464 Hz	438 Hz	108 C
24	352	330	112	16	524	499	86
23	367	345	104				

Die Vertiefung überschreitet hier sogar schon den Halbton (100 C). Selbstverständlich ist in diesen Fällen μ sehr viel größer als der unter Ziffer 9 angenommene Mindestwert von 0,5 cm. Beim Vergleich der Wellenlängen wird dies sofort deutlich:

L	Gerechnet	Gefunden	Differenz	$(\mu - \delta)$
27 cm	109,5 cm	116,5 cm	7,0 cm	1,75 cm
24	97,5	104,0	6,5	1,6
23	93,5	99,5	6,0	1,5
18	73,5	78,3	4,8	1,2
16	65,5	68,8	3,3	0,8

Hier haben wir nicht einmal μ, sondern nur $(\mu - \delta)$ errechnet. Bei 1,2 cm Rohrweite ist μ also noch um 1,5 cm größer. Bei der Ermittlung der Streuung kommt es nun jedoch nicht auf die *absolute* Größe von μ an, vielmehr auf den Betrag, um den μ beim Anblasen schwanken kann. Die nachstehende Streuungsbestimmung wurde in der Weise vorgenommen, daß der Winkel beim Anblasen (und damit auch der Lippenansatz) verschieden groß bemessen wurde. Jedoch versuchten wir nach Möglichkeit, von dem Punkte, an dem die Pfeife die Lippe berührte, bei der Neigungsänderung der Pfeife nicht abzugehen. Der Lippenansatz änderte sich also nur soviel, als durch den veränderten Anblasewinkel nötig gemacht wurde. Die Pfeife sprach bei den angegebenen Höchst- und Tiefstwerten noch gleichmäßig gut an. Die Streuung geben wir nicht nur in Cents an, sondern dazu in der Differenz von $\mu'' - \mu'$, wenn μ' das überstehende Ende des Höchstwertes, μ'' dasjenige des Tiefstwertes ist.

L	Weite	Höchst	Tiefst	Streuung	Änderung im Lippenansatz
24,2 cm	1,2 cm	330 Hz	323 Hz	38 C	0,55 cm
23,0	1,2	350	341	45	0,62
23,0	1,9	348	335	65	0,92
23,0	1,1	360	352	38	0,52 (Glasrohr)

Die Durchschnittsstreuung beträgt hiernach mehr als 40 C, was einer Genauigkeit von 2,3% entspricht. Wir haben dabei nur Pfeifen von über 20 cm Länge gemessen, da mit zunehmender Kürze die Streuung ohnehin größer werden muß (vgl. Ziffer 9). Die bei mehrmaliger Messung *kleinstmögliche* Streuung war bei möglichster Innehaltung des Anblasewinkels und des Lippenansatzes 20 C oder 1,1%. Für einen Ton um 500 Hz bedeutet dies, daß sich μ bei mehrmaligem Ansatz um 0,2 cm ändern kann. Im Vergleich zur wirklichen Länge von μ ist es also noch ein relativ exaktes Resultat. Bei Pfeifen von 10 cm Länge (und weniger) nimmt die Genauigkeit rasch ab, ein 8 cm langes Rohr ergibt bei Änderung des Anblasewinkels schon eine sofort durch das Ohr kontrollierbare Streuung von ungefähr 100 C (einem Halbton).

Aus der kleinstmöglichen Streuung von ungefähr 20 C geht weiter hervor, daß die Tonverhältnisse von mit dem Munde und mit dem Gebläse erregten Pfeifen auch mit diesem Fehler rechnen müssen. Deshalb kommen beim Vergleich der Tonverhältnisse Abweichungen von 20 bis 30 C vor, im Durchschnitt beträgt bei allen Messungen die Abweichung aber weniger als 20 C. Dies ist bei der musikalischen Interpretation der Tonverhältnisse wohl zu beachten.

11. Messung der Obertöne und ihrer Veränderlichkeit. Die gedackte Pfeife erzeugt beim Überblasen nur die ungeradzahligen Obertöne, also außer dem ersten (dem Grundton), den dritten, fünften, siebenten usw. Wir gehen hier nur auf den dritten Oberton ein, weil dieser — vom Grundton abgesehen — in der primitiven Musik die größte Rolle spielt. Wir haben bereits unter Ziffer 5 ausgeführt, daß theoretisch die Mündungskorrektion für Grund- und Oberton verschieden ist. Die Abweichung von dem normalen Verhältnis 3 : 1 ist jedoch so klein, daß sie innerhalb der Meßgenauigkeit liegt. Uns interessiert hier die Frage, wie sich die Obertöne beim Anblasen einmal mit einem Gebläse und das andere Mal mit dem Munde verhalten.

Grundsätzlich treffen bei der Erzeugung des Obertons die gleichen Bedingungen für δ' und μ zu, wie wir sie für die Grundtöne angegeben haben. Deshalb muß auch die Streuung die gleiche sein. In praxi jedoch erleidet dieser Grundsatz eine Abänderung, weil Grundton und Oberton *nicht bei der gleichen Anblasehaltung ansprechen*. Der Oberton entsteht durch „Überblasen", also durch stärkeres Anblasen, was beim Gebläse mit größerer Luftstromgeschwindigkeit bzw. größerer Nähe der Düse, beim Anblasen mit dem Munde durch forciertes Blasen erzielt wird. In jedem Falle wirkt sich dies auf δ' und μ aus. Die größtmögliche Streuung ist aus den nachfolgenden Zahlen ersichtlich, die durch Änderung des Anblasewinkels ermittelt wurden. Eine Messung mit mechanischer Pfeifenerregung war hier nicht möglich, da die Pfeifen bei dieser Länge nicht ansprachen.

Weite	l	Grundtöne		Streuung	Obertöne		Streuung
		höchste	tiefste		höchste	tiefste	
1,2 cm	24,2 cm	330 Hz	318 Hz	64 C	1030 Hz	972 Hz	100 C
1,2	23,0	347	334	66	1090	1032	94
1,9	23,0	348	335	65	1081	1040	64
1,1	23,0	360	352	38	1090	1048	72 (Glasrohr)

Die beiden ersten Rohre waren mit einem Flansch versehen, die zwei letzten nicht. Wir sehen, daß die Streuung der Obertöne noch größer als

die der Grundtöne ist, was durch die Tatsache zu erklären ist, daß bei langen Rohren die Obertöne sehr leicht ansprechen und der Änderung des Anblasewinkels einen größeren Spielraum lassen. Wenn wir jetzt das Verhältnis von Grund- zu Oberton bestimmen, so sehen wir, daß es teils größer, teils kleiner als 3 : 1 ist. Unter Abzug der Oktave (2 : 1) ist das Verhältnis nicht 3 : 2, was 702 C entspricht, sondern:

Größte Verhältnisse	Kleinste Verhältnisse	Abweichung von 702 C		Gesamtstreuung
834 C	670 C	+ 132	— 32	164 C
848	687	+ 146	— 15	161
828	695	+ 126	— 7	133
756	650	+ 54	— 52	106

Die Schwankungen reichen bis zu 160C, einer ganz enormen Abweichung, die nur dadurch möglich ist, daß sich die Streuungen des Grundtones und des Obertones summiert haben. Innerhalb dieses Bereichs von 160 C kann das Verhältnis nun beliebig schwanken, ohne daß ein Durchschnittswert angegeben werden könnte. Bei kurzen Pfeifen (ungefähr 10 cm) ist die Streuung des Obertones allein mit dem Ohr bereits auf ungefähr 100 C schätzbar. Aus der letzten Tabelle geht scheinbar hervor, daß das Verhältnis von Grund- zu Oberton mehr zur Überschreitung der Norm von 702 C als zur Unterschreitung neige. Dies stimmt jedoch nur für die langen Rohre wegen des leicht ansprechenden Obertones. Für Rohre unter 20 cm ist eher das Gegenteil zutreffend. Bei kurzen Rohren ist der Oberton nur beim starken Anpressen des Rohres an die Lippe erzeugbar, wobei sich die Lippe stärker über die Mündung wölbt und diese verengt. Aus diesem Grunde ist das Verhältnis bei kurzen Rohren immer zu klein. Dies trat bei allen Messungen stets wieder hervor. Als Beispiel setzen wir die Frequenzen der Grund- und Obertöne einer Pfeife nebst ihrem gegenseitigen Verhältnis hierher, wobei die Frequenzen der Obertöne bereits um eine Oktave reduziert sind:

Pfeife Vb, 3340.

Grundton	Oberton	Verhältnis	Grundton	Oberton	Verhältnis
508 Hz	742 Hz	655	748 Hz	1050 Hz	588
550	788	623	814	1152	601
630	900	618	932	1296	570
662	942	611			

Wir sehen, wie sich das Verhältnis immer mehr von 702 C, der reinen Quinte, entfernt und bereits in eine übermäßige Quarte übergeht. Dies

ist jedoch kein akustisches Gesetz der gedackten Pfeife, sondern eine Folge der Anblasebedingung, da μ sich beim Überblasen des Rohres vergrößert.

Bei mechanischer Erregung der Pfeife stimmt das Verhältnis von Grund- und Oberton besser mit der Theorie überein. Wir erhielten hier Überschreitung der reinen Quint bis zu 715 C, bei kürzeren Pfeifen Unterschreitungen bis 650 C. Die Vertiefung erklärt sich hier auch aus der Art des Anblasens, da die Düse bei Erzeugung der Obertöne einen Teil der Mündung verdeckt. Die Abweichungen nehmen aber niemals die Größe wie beim Anblasen mit dem Munde an. Dies zeigt der Vergleich folgender Obertonmessung an der Pfeife, die wir schon unter Ziffer 6 heranzogen:

Pfeife Vb. 3326.

Grundtöne		Obertöne		Verhältnis	
mechanisch geblasen	mit Mund geblasen	mechanisch geblasen	mit Mund geblasen	mechanisch geblasen	mit Mund geblasen
470 Hz	468 Hz	704 Hz	673 Hz	700 C	654 C
618	613	914	856	680	633
779	762	1152	1034	686	579
541	534	800	760	677	637
721	712	1070	990	684	634
499	496	739	710	679	642
650	648	958	911	674	642
843	830	1250	1142	686	595

Wie wir sehen, ist das Verhältnis von Grund- zu Oberton beim mechanischen Anblasen nur im Falle des längsten Rohres praktisch genau der Norm entsprechend. Die größte Vertiefung beträgt aber in diesem Falle nur 28 C, was noch innerhalb der Versuchsgenauigkeit liegt, da wir bei Messung des Obertones (mit mechanischer Pfeifenerregung) bestenfalls eine Genauigkeit von 1 % annehmen können. Da der Grundton schon 0,65 % Fehler aufweist, kann die Messung innerhalb von ungefähr 30 C schwanken. Über den Schwankungsbereich des Verhältnisses von Grund- und Oberton beim Anblasen mit dem Munde gibt nachstehende Fig. 6 Auskunft. Das Verhältnis wurde bei verschiedenen Rohren im ganzen 102 mal gemessen. Die Abszisse gibt die Größe des Verhältnisses in Cents an, die Ordinate die Anzahl der gefundenen Werte.

Die gegenüber der Norm vergrößerten Verhältnisse ergaben sich bei Pfeifen über 20 cm Länge, die etwa 20 mal gemessen wurden. Dies entspricht auch dem Satz von 25 % zu großer Verhältnisse. Im übrigen sind 16 % normal groß, während 59 % zu klein sind. Absolut genommen trat kein Wert so oft auf, wie der um 702 C, womit sich bestätigt, daß ein akusti-

scher Grund zur Verkleinerung nicht besteht. Mit zunehmender Verkürzung der Pfeifen macht sich aber wegen des konstanten μ eine zunehmende, jedoch *keine konstante* Verkleinerung des Verhältnisses von Grund- und Oberton bemerkbar, was unserer Statistik das Gepräge gibt.

12. Die „Blasquintentheorie" von r. Hornbostel. Wie wir bereits unter Ziffer 1 erwähnten, hat Hornbostel versucht, eine Reihe von Tonsystemen durch die Annahme zu erklären, daß der dritte Oberton der gedackten Pfeife aus akustischen Gründen stets etwa 24 C zu tief sei. Diese

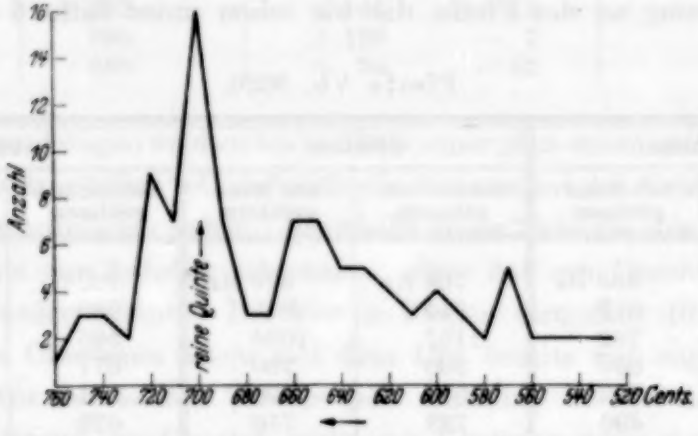


Fig. 6.

durch Überblasen erzeugte Duodezime nannte Hornbostel (unter Abzug der Oktave) „Blasquinte". Hornbostel bemerkt dazu, daß diese Erscheinung vom Physiker bisher nicht untersucht worden sei. Nun ist die Annahme einer Vertiefung des Obertones theoretisch nicht haltbar. Da Hornbostel bei der Messung die Pfeifen mit dem Munde anblies, machte sich eine durch die Art des Anblasens bedingte Vertiefung bemerkbar. Dies hat also Hornbostel als erster festgestellt. Jedoch ist er sich über die Ursache und über den Grad der Vertiefung nicht klar geworden. Da er seine Meßgenauigkeit mit 0,5% angibt, hätte er theoretisch die Abweichungen messen können. Tatsächlich jedoch war sein Meßfehler ganz beträchtlich größer. Dies geht aus der Tatsache hervor, daß Hornbostel die Tonhöhe eines Rohres von 23 cm Länge mit 366 Hz ermittelt. Dieser Wert stimmt zwar mit dem berechneten, nicht aber mit dem durch Anblasen mit dem Munde erzeugten überein (vgl. Ziffer 10). Tatsächlich ergibt ein Rohr der angegebenen Länge beim Anblasen nur ungefähr 357 Hz, ein Messingrohr sogar einen noch tieferen Ton. Der Unterschied zwischen 357 Hz und 366 Hz ist 43 C groß. Nun hat Hornbostel die absolute Höhe von 366 Hz bei einer Reihe von Pfeifen, die mit dem Munde erregt wurden,

wiedergefunden und diesen Ton als Grundton für eine Anzahl von Leitern bezeichnet[1]). Hier liegt aber ein Fehler in Methode und Messung vor. Entweder ergeben die gemessenen Rohre wirklich 366 Hz, dann stimmen sie mit dem angeblichen Grundton um 43 C nicht überein, oder die Pfeifen sind zwar so lang wie das Rohr, das dem Grundton entspricht, dann können sie aber nicht 366 Hz ergeben. Es bleibt, so oder so, ein Meßfehler von 2,5%. Die Gleichsetzung von errechneten und gemessenen Resultaten ohne Berücksichtigung der Anblasemethode ist methodisch nicht richtig. Die Abweichung von 2,5% wird dem wirklichen Meßfehler auch eher entsprechen als der angebliche von 0,5%. Diese hohe Meßgenauigkeit konnte nicht einmal mit dem Tongenerator und dem Gebläse erreicht werden. Eine Messung mit 0,5% Genauigkeit hätte die Veränderlichkeit der Eigentöne, die durch den Lippenansatz bedingt ist, deutlich registrieren müssen. Möglicherweise lagen aber diese Streuungen noch innerhalb der Genauigkeit des Tonometers von Hornbostel.

Der entscheidende Einwand gegen die Annahmen Hornbostels ergibt sich jedoch aus den Messungen der Frequenzverhältnisse von Grund- und Oberton. Die Behauptung einer „praktisch konstanten" Vertiefung des Obertones um 24 C ist schon deshalb nicht haltbar, weil dieser Wert noch innerhalb der Meßgenauigkeit des Obertones beim Anblasen mit dem Munde liegt. Auch bei ungenauer Messung *mußte* die große Schwankung im Verhältnis des Grundtones zum Oberton bemerkt werden, besonders aber die Vertiefung des Obertones um ungefähr 100 C bei kurzen Rohren. Es scheint deshalb, daß Hornbostel die Blasquinte gar nicht durch Messung gewonnen hat, sondern durch *Rechnung*. Zur Erklärung von primitiven Tonsystemen kann jedoch kein errechneter Wert, sondern nur eine Kette von real durch Blasen erzeugten Obertönen dienen, zumal die Blasquinte an sich keine Rechengröße darstellt, wie etwa das pythagoreische Komma für die Griechen. Vollends ist die Realisierung eines Zirkels von 23 Quinten auf Panpfeifen wegen der notwendig auftretenden Veränderlichkeit der Grund- und Obertöne eine Unmöglichkeit. So einleuchtend auch die theoretische Ableitung des Zirkels ist (die praktische Ableitung des Slendro war ohnehin viel zu kompliziert), — der Blasquinte fehlt die objektive Basis, und sie wird in Zukunft nicht mehr die Herkunft dieser Tonsysteme erklären

[1]) E. M. v. Hornbostel, Geiger u. Scheels Handb. d. Phys., Bd. VIII, S. 431, Anm. 4. Hier zitiert Hornbostel seinen Aufsatz aus der ZS. f. Ethnologie, in dem er aber — entgegen seiner Behauptung — nicht von einem Ton von 366 Hz, sondern von drei höheren Tönen ausgeht.

können. Damit ist die Frage nach der Entstehung der Tonsysteme erneut aufgeworfen, die wir jedoch in diesem Zusammenhang nicht beantworten können.

13. Die Maßquintentheorie. Wenn die Ableitung eines Quintenzirkels aus den durch Blasen erzeugten Obertönen nicht möglich ist, so wäre noch eine andere Methode der Quintenerzeugung zu prüfen, die bei der Ableitung eines Grundtones aus einem Längenmaß (dem altchinesischen Fuß = 23 cm) näherliegend ist. Man kann die Quinte dadurch herstellen, daß man von der Länge der Grundpfeife $^2/_3$ als Maß für die folgende nimmt. Wir würden also durch metrische Teilung (daher der Name „Maßquinte") die Verschiedenheit der Tonhöhen erzeugen, wie es auch Thurnwald[1]) von den Primitiven berichtet. Dies können wir rasch an der Tabelle, die wir als erste unter Ziffer 10 gegeben haben, nachprüfen.

Dort verhalten sich zwei Pfeifenpaare in ihrer Länge wie 3 : 2, nämlich 27 : 18 und 24 : 16. Wie erinnerlich, waren alle Pfeifen von gleicher Weite (1,2 cm). Aus diesem Grunde bleibt δ bzw. μ praktisch konstant, so daß der höhere Ton mit dem kürzeren Rohr relativ mehr durch das überstehende Wellenende vertieft wird als der andere. Rechnen wir nun die Quintverhältnisse in Cents aus, so erhalten wir:

Pfeifenlänge	Gerechnet	Mit Mund geblasen
27 : 18	687 C	690 C
24 : 16	685	716

Theoretisch müssen die Quintverhältnisse wegen des konstanten Querschnitts der Pfeifen stets kleiner werden, was durch richtige Abstufung der Durchmesser ausgeglichen werden kann. In praxi haben auch kürzere Rohre stets einen kleineren Durchmesser. Jedoch sind die Abweichungen so klein, daß beim Anblasen mit dem Munde auch diese Gesetzmäßigkeit durch die Streuung deformiert wird. So zeigt sich auch hier die Dominanz der Anblasebedingungen. Ausführliche Messungen von Maßquinten, die eine Untersuchung verdienten, wurden jedoch nicht vorgenommen.

14. Zusammenfassung. Der Ton einer gedackten Pfeife ist bei mechanischer Erregung und beim Anblasen mit dem Munde verschieden hoch. Dies erklärt sich durch die Veränderung des überstehenden Wellenendes, das bei mechanischer Erregung verkleinert, beim Anblasen mit dem Munde vergrößert wird. Daher: $\delta' < \delta < \mu$. Die Meßgenauigkeit ist bei mechani-

[1]) R. Thurnwald, Forschungen auf den Salomons-Inseln, Bd. I, S. 482.

scher Erregung 12 C, beim Anblasen mit dem Munde 20 C für den Grundton. Die Ungenauigkeit rührt vom Lippenansatz her, der veränderlich und daher nicht reproduzierbar ist. Die auf 1% genau meßbaren Obertöne sind bei mechanischer Erregung etwas vertieft wegen der Nähe der Düse. Beim Anblasen mit dem Munde können sie je nach der Mensur der Pfeife sowohl zu hoch als auch zu tief sein. Die Vertiefung wächst mit der Verkürzung der Pfeife. Eine Blasquinte mit konstanter Vertiefung existiert nicht. — Der Tongenerator ist als Meßinstrument für kleinste Tondistanzen sehr geeignet. Seine Anwendung gestattet den Nachweis, daß die Anblasebedingungen die akustischen Grundgesetze der gedackten Pfeife entscheidend beeinflussen. —

Schließlich möchte ich Herrn Dr. V. Hardung für seine Ratschläge und seine Hilfsbereitschaft danken, desgleichen dem Museum für Völkerkunde in Basel, welches mir alle Instrumente freundlichst zur Messung überließ. In erster Linie aber habe ich der Physikalischen Anstalt und dem Leiter der Abteilung für angewandte Physik, Herrn Prof. H. Zickendraht, zu danken, der mir durch sein Entgegenkommen die Durchführung dieser Arbeit erst ermöglichte, indem er mir sämtliche Apparate zur Verfügung stellte und durch Rat und Tat an der Untersuchung den größten Anteil nahm.

Basel, Physikalische Anstalt, Abt. für angewandte Physik.

Problematisches zur Frage nach der Bedeutung der inneren Reibung.

Von **H. R. Schulz** in Wetzlar.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1936.)

Orientierende Versuche über die innere Reibung konsistenter Fette lassen schließen, daß diese als kolloidale Lösungen zu betrachten sind.

Die bisher verwendeten Verfahren zur Ermittlung des Koeffizienten der inneren Reibung gehen von der Voraussetzung aus, daß eine bewegte Flüssigkeit, die sich selbst überlassen wird, allmählich zur Ruhe kommt und daß demgemäß zur Aufrechterhaltung eines stationären Zustandes eine dauernde Energiezufuhr notwendig ist. Der einfache Ausdruck

$$\tau = f \cdot \eta \cdot \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}x}, \qquad (1)$$

in dem τ die zur Überwindung der inneren Reibung notwendige Kraft, f die Fläche der in Bewegung befindlichen Flüssigkeitsschicht, ω die Geschwindigkeit der Schicht ist, soll diese Abhängigkeit kennzeichnen. Schon die Tatsache, daß die nach den verschiedenen Methoden bestimmten Werte des Koeffizienten η der inneren Reibung nicht übereinstimmen[1]), zeigt, daß die Beziehung (1) nur innerhalb eines eng begrenzten Bereiches anwendbar ist. Während dieser bei homogenen Flüssigkeiten und echten Lösungen noch eine genügende Breite besitzt, also vorwiegend laminare Strömung angenommen werden kann, sind bei kolloidalen Lösungen Verschiebungselastizität und turbulente Strömung von großem Einfluß und zwingen zu weitergehenden Annahmen; entweder muß η als Funktion der Geschwindigkeitsänderung betrachtet werden[2]), oder es ist mit einer nichtlinearen Verteilung des Geschwindigkeitsabfalls in der zur Schicht Senkrechten zu rechnen. Das für Kolloide vorhandene Gebiet, in dem sich Verschiebungselastizität und Viskosität bemerkbar macht, nach Ostwald als Gebiet der „Strukturviskosität" von demjenigen abzusondern, in dem die Hagen-Poiseuille-Proportionalität zwischen $\mathrm{d}\omega/\mathrm{d}x$ und τ besteht, kann unmittelbar als Kennzeichen für die Kolloidnatur dienen. Die technische Bedeutung einer solchen Feststellung besonders für Mineralöle und Fette ist unbestreitbar[3]).

---

[1]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig 1925, S. 211. — [2]) M. Reiner u. R. Riwlin, Kolloid-ZS. **43**, 72—78, 1927. — [3]) R. E. Liesegang, Kolloidchemische Technologie, Dresden und Leipzig 1927, S. 161.

Bei orientierenden Versuchen mit einem dem Couetteschen Viskosimeter ähnelnden Gerät haben sich nun für eine Reihe von Fetten Besonderheiten gezeigt, die eine eingehendere Untersuchung gerechtfertigt erscheinen lassen. Zunächst zeigen die in Fig. 1 für Fett Nr. 1 eingetragenen Beobachtungswerte deutlich den von Ostwald angegebenen Charakter der Strukturviskosität. Er findet sich grundsätzlich bei allen untersuchten Fetten, die gemäß ihrer Bestimmung als Schmierfette mineralogischer Herkunft waren. Empirisch hat sich dabei die Möglichkeit ergeben, durch Einführung einer neuen Konstanten $\varkappa$ die Beobachtungsergebnisse in dem Gebiet kleinerer und mittlerer Schergeschwindigkeiten darzustellen, und zwar in der Form[1])

$$\tau = f \cdot \eta \cdot \left(\frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}x}\right)^{\varkappa}, \qquad (2)$$

wobei die Werte von η und $\varkappa$ bei 20^0 C für drei Fette waren:

Fett Nr.	η	$\varkappa$	Bereich
1	12 600 ± 3 %	0,485	$20 \leqq \tau < 120$
2	8 203 ± 2,2 %	0.209	$50 \leqq \tau < 115$
3	7 480 ± 4,7 %	0,10	$60 \leqq \tau < 105$

Substanzen mit großen $\varkappa$-Werten entsprechen „langen" Fetten, d. h. solchen, die bei stark unterschiedlichen Scherkräften noch ein gleichmäßiges Verhalten zeigen; kleine $\varkappa$-Werte besagen, daß zur Überwindung der Verschiebungselastizität große Kräfte erforderlich sind und sehr bald bei Vergrößerung der Scherkräfte ein „Zerbrechen" der Moleküle bzw. Mizellen eintritt.

Im ganzen genommen liegt bei den Fetten ein Analogon zum Verhalten der Gläser vor. Auch hier ist die Existenz „langer" und „kurzer" Gläser bekannt; wenn auch bei diesen sich die Begriffe lang und kurz auf das Verhalten der Viskosität bei Temperaturänderungen beziehen, so ist es doch dem Sinne nach gleichartiges Verhalten, da in beiden Fällen die molekulare Beweglichkeit maßgebend ist.

Daß die Abnahme der Temperatur eine Vergrößerung der inneren Reibung ergibt, ist selbstverständlich; während aber bei den Gläsern die Viskosität sich von der Schmelze bis zur Entspannungstemperatur um 11 Zehnerpotenzen ändert und die zugehörigen Temperaturen sich zwischen

[1]) Die von Ostwald (ZS. f. phys. Chem. **63**, 619, 1908) aufgestellte Formel, deren Anwendbarkeit von Stauf (Kolloid-ZS. **38**, 49, 1926) geprüft ist, ist mit Formel (2) identisch.

1400 und 500° C etwa bewegen, erhält man bei konsistenten Fetten Änderungen um 3 Zehnerpotenzen für das Temperaturintervall von − 10 bis + 20° C.

Besonders bemerkenswert ist aber das Verhalten der Fette bei größeren Schergeschwindigkeiten. Bei Anwendung von Scherkräften, die über die angegebenen Grenzwerte hinausgehen, ergibt sich eine ausgesprochene Zunahme der erzielten Geschwindigkeiten mit der Zeit der Einwirkung der Scherkraft; der Koeffizient der inneren Reibung nimmt ab gemäß den Voraussetzungen der Maxwellschen Relaxationstheorie (siehe Fig. 2).

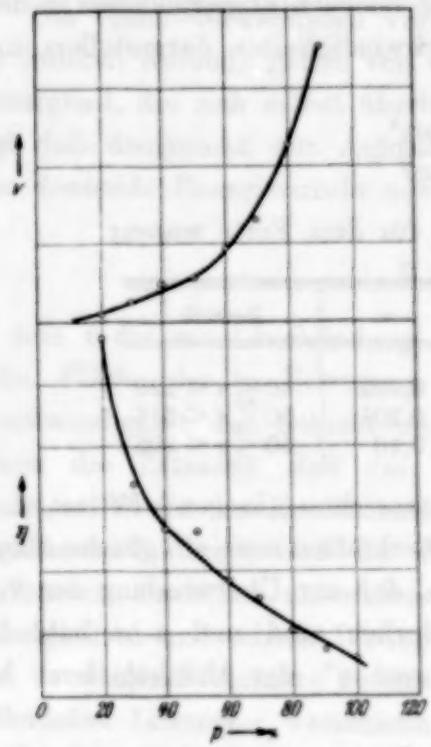


Fig. 1. Fallgeschwindigkeiten und berechnete η-Werte in Abhängigkeit von der Zugkraft p.

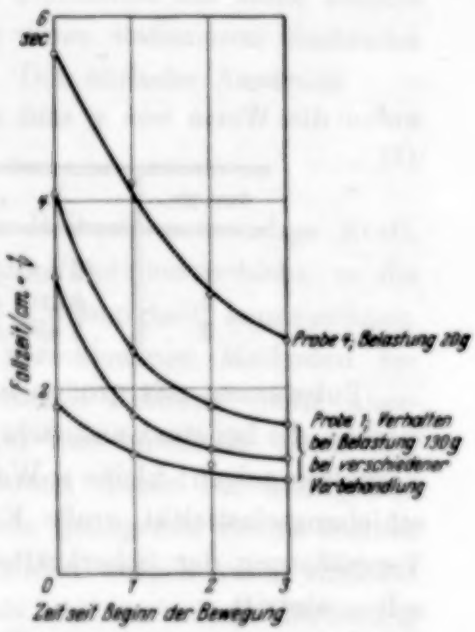


Fig. 2. Zunahme der Fallgeschwindigkeiten mit der Zeit und Einfluß der Vorgeschichte.

Soweit aus den zunächst mit einer einfachen Vorrichtung bestimmten Werten mit Sicherheit zu schließen ist, kann die Untersuchung starrer Fette nicht nur über die Kolloidnatur dieser Stoffe selbst Aufschluß geben, sondern sie kann auch dazu benutzt werden, um die allgemeinen Eigenschaften von Kolloiden zu erforschen. Scherfestigkeiten und Viskositätswerte liegen hoch genug, um bei normalen Temperaturen mit einfachen Mitteln hinreichend genaue Werte erhalten zu können.

Zusammenfassung. Schmierfette sind kolloidale Lösungen und können dazu benutzt werden, die Abhängigkeit des Koeffizienten der inneren Reibung von Zeit, Temperatur und Größe der Scherkraft zu ermitteln.

Weiteres zur anomalen Verteilung des Th C'' zwischen ein- und dreiwertigem Tl-Ion.

Von **Johannes Zirkler** in Berlin-Nikolassee.

(Eingegangen am 17. Februar 1936.)

Das Verteilungsverhältnis des radioaktiven Thalliumisotops Th C'' zwischen gleichen Massen ein- und dreiwertigen Tl-Ionen ergab sich nach zahlreichem experimentellen Material als recht angenähert entsprechend dem Isotopenverhältnis 70/30[1]); eine Bedeutung dieser Größe als physikalische Konstante glaube ich darin zu sehen, daß mit ihr das Verteilungsverhältnis des Th C'', $\text{Th C''}/\text{Th C''''}$ bei variierenden Massen des $Tl^{\cdot}$ und $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ sich errechnen läßt, indem der jeweilig interessierende Massenquotient $Tl^{\cdot}/Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ zu multiplizieren ist mit dem Faktor 2,3.

$Tl^{\cdot}$ g	$Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ g	$\frac{Tl^{\cdot}}{Tl^{\cdot\cdot\cdot}}$	% Gehalt der Gesamt-γ-Aktivität am $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ (NH_3-Fällung)	$\frac{\text{Th C''}}{\text{Th C''''}}$ experimentell gefunden	$\frac{\text{Th C''}}{\text{Th C''''}}$ errechnet	Natur der Lösung
0,0068	0,0619	0,1	84 %	$\frac{16}{84} = 0{,}19$	0,23	Sulfat
0,0078	0,088	0,088	83,5 %	$\frac{16{,}5}{83{,}5} = 0{,}2$	0,2	Nitrat
0,0113	0,0354	0,32	2 Vers. 53,1 %	$\frac{46{,}9}{53{,}1} = 0{,}88$	0,74	Sulfat
0,0102	0,0266	0,38	50,8 %	$\frac{49{,}2}{50{,}8} = 0{,}96$	0,87	Sulfat
0,0096	0,0223					
0,0044	0,0111	0,42	Mittel aus 8 Versuchen 48,7 %	$\frac{51{,}3}{48{,}7} = 1{,}05$	0,97	Sulfat
0,0088	0,0223					
0,0227	0,0564					
0,012	0,024	0,5	2 Vers. 46 %	$\frac{54}{46} = 1{,}17$	1,15	Sulfat
0,034	0,062	0,54	44,9 %	$\frac{55}{45} = 1{,}22$	1,24	Sulfat
0,011	0,018	0,6	3 Vers. 39,7 %	$\frac{60{,}3}{39{,}7} = 1{,}5$	1,4	Sulfat
0,034	0,055					
0,054	0,071	0,76	3 Vers. 38,7 %	$\frac{61{,}3}{38{,}7} = 1{,}6$	1,7	Sulfat
0,034	0,027	1,25	2 Vers. 25 %	$\frac{75}{25} = 3$	2,9	Sulfat
0,082	0,049	1,6	4 Vers. 21 %	$\frac{79}{21} = 3{,}8$	3,7	Nitrat
0,078	0,048					

[1]) Johannes Zirkler, ZS. f. Phys. **98**, 75, 1935.

$Tl^{\cdot}$ g	$Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ g	$\frac{Tl^{\cdot}}{Tl^{\cdot\cdot\cdot}}$	% Gehalt der Gesamt-γ-Aktivität am $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ (NH_3-Fällung)	$\frac{Th\,C''}{Th\,C''''}$ experimentell gefunden	$\frac{Th\,C''}{Th\,C''''}$ errechnet	Natur der Lösung
0,034	0,02	1,7	3 Vers. 20,3 %	$\frac{79,7}{20,3} = 3,9$	3,9	Sulfat
0,061	0,032	1,9	19 %	$\frac{81}{19} = 4,26$	4,37	Sulfat
0,078	0,036	2,17	3 Vers. 16,6 %	$\frac{83,4}{16,6} = 5$	4,99	Nitrat

Die Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft und das Ammoniak-Laboratorium der I. G. Farben unterstützten mich teilweise.

Berlin, 15. Februar 1936.

Die induzierte Prädissoziation im Absorptionsspektrum des Schwefels.

Von **V. Kondratjew** und **E. Olsson** in Leningrad.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1936.)

Eine induzierte Prädissoziation ist im Schwefelspektrum gefunden. Sie wurde im Absorptionsspektrum durch Fremdgaszusatz näher studiert. Das Maximum der Einwirkung befindet sich nahe am Niveau $v' = 9$, d. h. dicht unter der gewöhnlichen „ersten" Prädissoziationsstelle. Die Dissoziationsenergie wird in Zusammenhang mit den neuen Ergebnissen diskutiert.

Die allgemeine Bedeutung der induzierten Prädissoziation ist während der letzten Jahre immer deutlicher hervorgetreten. Im Vergleich mit der gewöhnlichen Prädissoziation steht aber noch verhältnismäßig wenig Material zur Verfügung. Untersucht sind J_2 [1]), N_2 [2]), NO [3]) [4]), Te_2 [5]) und Br_2 [6]). Dabei hat sich folgendes Bild der induzierten Prädissoziation ergeben: Durch Fremdgaszusatz oder durch Anlegen eines Magnetfeldes bewirkt man selektive, symmetrisch verbreitete Änderungen der Intensität der Banden im Spektrum. Die Erklärung dieses Intensitätswechsels ist nach Turner [7]) in dem Durchbruch der Auswahlregel für die Quantenzahl J zu suchen. Bei einem Kollisionsvorgang gilt $\Delta J = 0$ für das ganze System, braucht aber nicht für ein induziert prädissoziierendes Molekül allein zu gelten. Hierdurch ist das Übergehen zu anderen, sonst verbotenen Elektronenzuständen ermöglicht. Die Lebensdauer in dem ursprünglichen Zustand wird dadurch herabgesetzt, die Rotations- und Schwingungsstufen werden diffus, was als verstärkte Absorption hervortritt.

Von den zwei Wegen, induzierte Prädissoziation festzustellen, wurde hier die Methode mit Fremdgaszusatz gewählt. Nach dem Abschluß dieser Arbeit wurde eine vorläufige Mitteilung von Genard [8]) bekannt, der die Schwefelabsorption unter dem Einfluß eines starken Magnetfeldes studiert hatte. Weil man hier dieselben Effekte erwarten muß, ist ein Vergleich der Resultate der beiden Arbeiten wichtig. Wir kommen deshalb noch darauf zurück.

---

[1]) V. Kondratjew u. L. Polak, Phys. ZS. d. Sowjetunion **4**, 764, 1933. — [2]) J. Kaplan, Phys. Rev. **38**, 373, 1931. — [3]) O. Wulf, ebenda **46**, 316, 1934. — [4]) H. Kondratjewa u. V. Kondratjew, Acta physicochimica URRS., **3**, 1, 1935. — [5]) V. Kondratjew u. A. Lauris, ZS. f. Phys. **92**, 741, 1934. — [6]) L. Avramenko u. V. Kondratjew, ersch. in Phys. ZS. d. Sowjetunion. — [7]) L. Turner, Phys. Rev. (2) **41**, 627, 1932. — [8]) J. Genard, C. R. **200**, 1926, 1935.

Das Absorptionsgefäß war aus Quarz, 20 cm lang, und in einen elektrisch geheizten Ofen eingebaut. Ein seitliches Rohr mit selbständiger Heizvorrichtung ermöglichte die Regulierung des Dampfdruckes des Schwefels. Der Fremdgaszusatz geschah durch ein zweites Rohr, das durch einen Schliff abgeschlossen werden konnte. Als Fremdgas wurde N_2 gewählt, der aus Natriumazid hergestellt wurde. Einflüsse von Verunreinigungen konnten nicht beobachtet werden. Die Temperatur des Absorptionsgefäßes wurde zwischen 400 bis 500° gehalten, die Temperatur des seitlichen Ansatzrohres wurde zwischen den Grenzen 180 bis 240° einreguliert. Auch mit verschiedenen Fremdgasdrucken wurden Versuche angestellt. Um quantitative Angaben über die relative Größe des Intensitätszuwachses machen zu können, wurden auch Aufnahmen mit einem Netzesatz ausgeführt, wodurch die nötige Intensitätsskale erhalten wurde. Über die Durchlässigkeit dieser Netze und ihre Verwendung ist näheres in der Arbeit von Kondratjew und Lauris[1]) über die induzierte Prädissoziation im Te_2-Spektrum zu finden. Als Lichtquelle diente eine Wasserstofflampe, und der Spektrograph war ein Hilgerscher Quarzspektrograph mittlerer Größe.

Schon nach den ersten Aufnahmen ließ sich ein Druckeffekt im Absorptionsspektrum des Schwefels feststellen. Dadurch wurde in auffallender Weise das Aussehen des Spektrums im Gebiete λ 2827 bis ungefähr λ 3000 Å verändert. Oberhalb der ersten Prädissoziationsgrenze bei λ 2799,1 ($v' = 10$, $v'' = 0$) konnte dagegen keine Einwirkung beobachtet werden. Wenn es hier überhaupt einen Effekt gibt, so muß er also von einer ganz anderen und viel kleineren Größenordnung sein. Bei dem hier veröffentlichten Mikrophotogramm sieht man sogar eine Intensitätsabnahme, siehe Fig. 2. Die Banden unter 700 mm N_2-Druck sind im Prädissoziationsgebiet schmäler als die unbeeinflußten. Ähnlich verhält sich auch das Niveau $v' = 10$. Dagegen setzt der Effekt mit voller Stärke im Niveau $v' = 9$ ein, erreicht etwa dieselbe Größe im Niveau $v' = 8$, nimmt dann über $v' = 7$, 6 und 5 ab und ist bei $v' = 4$ unbedeutend, wie aus den Mikrophotogrammen hervorgeht.

Bei niedrigen Temperaturen und hohen Absorptionsschichten treten Banden in dem Gebiete λ 3600 bis 4500 Å auf, die in dem Sinne druckabhängig sind, daß man sie zum Verschwinden bringen kann, wenn bei unveränderter Absorptionsschicht die Konzentration erniedrigt wird, d. h. wenn das Absorptionsrohr verlängert und der Dampfdruck entsprechend

[1]) V. Kondratjew u. A. Lauris, ZS. f. Phys. **92** 741, 1934.

herabgesetzt wird (Henri) [1]). Eine Einwirkung vom Fremdgaszusatz ließ sich hier nicht feststellen. Nach der Deutung von Henri hängt die Einwirkung der Konzentrationsänderungen mit der reversiblen Bildung von mehratomigen Molekülen zusammen, und das Spektrum im Gebiete λ 3600

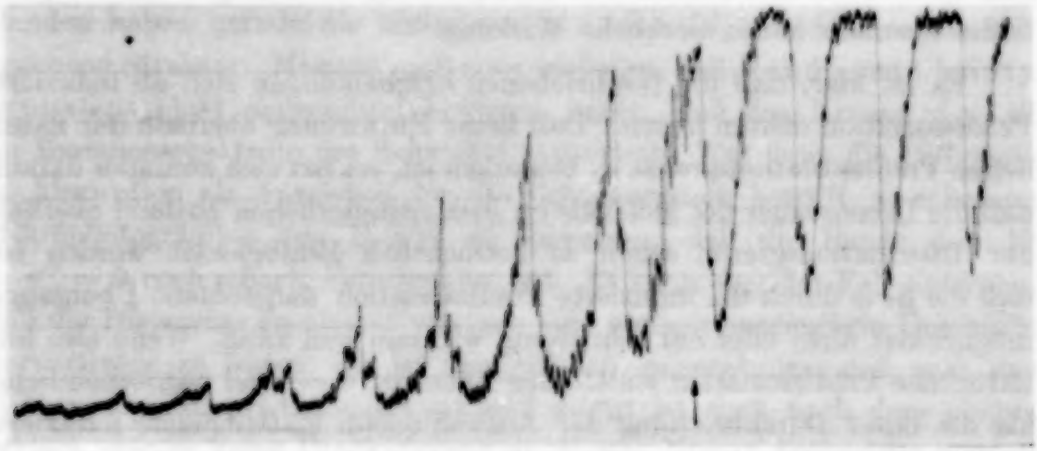


Fig. 1. Absorptionsspektrum des Schwefels mit 700 mm Fremdgasdruck. Beim Pfeil Einsetzen der induzierten Prädissoziation.

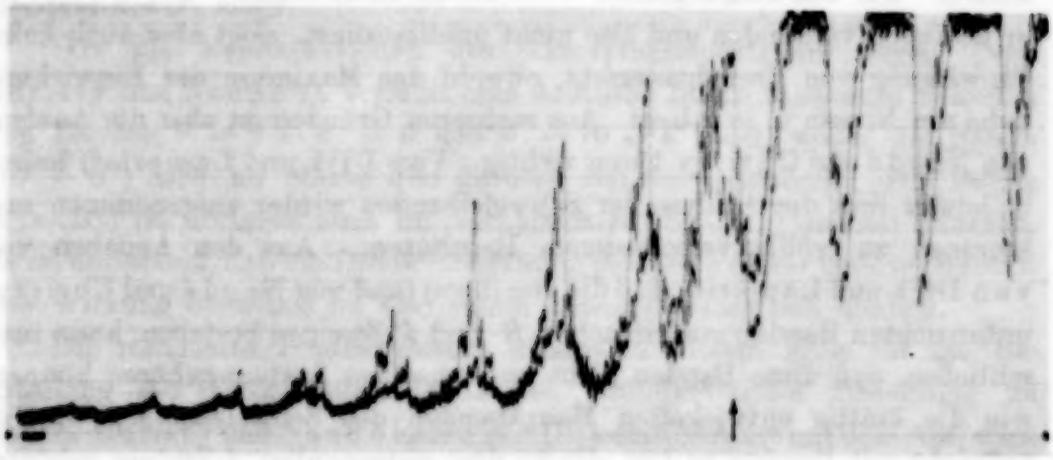


Fig. 2. Absorptionsspektrum des Schwefels ohne Fremdgaszusatz bzw. mit Fremdgaszusatz. Diese Kurve fällt mit der Kurve Fig. 1 zusammen.

bis 4500 Å mußte dem Molekül S_4 zugeschrieben werden. Hiernach liegt auch kein besonderer Anlaß vor, eine Einwirkung von Fremdgasen vorauszusehen.

Die in der früher erwähnten Note von Genard [2]) mitgeteilten Ergebnisse stehen mit dem vorhergehenden in gutem Einklang. So findet Genard

[1]) V. Henri, Leipziger Vorträge 1931, S. 148. — [2]) J. Genard, C. R. **200**, 1926, 1935.

keine Einwirkung des Magnetfeldes auf die Absorption oberhalb $v' = 9$ [1]), dann ein rasches Ansteigen der Intensität zu einem Maximum und darauf ein verhältnismäßig langsameres Abklingen. Jedoch scheint nach Genard die Beeinflussung weiter nach längeren Wellen verfolgt werden zu können. Auf die Banden im Gebiet λ 3650 bis 4000 Å hat das Anlegen eines Magnetfeldes ebenfalls keine merkliche Wirkung.

Es ist klar, daß die beschriebenen Erscheinungen sich als induzierte Prädissoziation deuten lassen. Daß keine Einwirkung oberhalb der natürlichen Prädissoziationsgrenze zu bemerken ist, erklärt sich zwanglos daraus, daß die Lebensdauer der Moleküle im diskontinuierlichen Zustand oberhalb der Dissoziationsgrenze schon so beträchtlich herabgesetzt worden ist, daß die neue durch die induzierte Prädissoziation dargebotene Übergangsmöglichkeit nicht oder nur sehr wenig wirksam sein kann. Wenn also hier natürliche Prädissoziation stattfinden kann, ist diese viel wahrscheinlicher als die unter Durchbrechung der Auswahlregeln stattfindende induzierte Prädissoziation.

Wir müssen jedoch hier die Aufmerksamkeit auf einen Widerspruch lenken. Die Schwingungsstufe $v' = 10$ ist nach Naudé und Christy[2]) in Emission vorhanden und also nicht prädissoziiert, zeigt aber auch keine Einwirkung von Fremdgaszusatz, obwohl das Maximum der Einwirkung nahe am Niveau $v' = 9$ liegt. Aus mehreren Gründen ist aber die Analyse von Naudé und Christy kaum richtig. Van Dijk und Lameris[3]) haben in letzter Zeit die Analyse der Schwefelbanden wieder aufgenommen und kommen zu völlig verschiedenen Resultaten. Aus den Angaben von van Dijk und Lameris, daß die von ihnen (und von Naudé und Christy) untersuchten Banden aus einfachen R- und P-Zweigen bestehen, kann man schließen, daß diese Banden nicht zu demselben System gehören können, wie die kräftig entwickelten Hauptbanden des Schwefels. Man hat es vielmehr mit Banden zu tun, die zu dem sogenannten A-System gehören. Solche Banden wurden zuerst von Henri erwähnt, aber von ihm als R-Kanten in das Hauptsystem eingeordnet. Curtis und Tolansky[4]) haben die Schwingungsanalyse des „schwachen Systems", als unabhängig betrachtet, gegeben, Naudé und Christy haben endlich den Namen A-System

---

[1]) Die Numerierung der Niveaus ist deutlicherweise dieselbe wie die von Genard verwendete, die von A. Fowler u. W. M. Vaidya eingeführt wurde. (Proc. Roy. Soc. London (A) **132**, 310, 1931). — [2]) S. M. Naudé u. A. Christy, Phys. Rev. (2) **37**, 490, 1931. — [3]) E. W. Van Dijk u. A. Lameris, Physica **2**, 785, 1935. — [4]) W. E. Curtis u. S. Tolansky, Proc. Univ. Durham Phil. Soc. **8**, 323, 1931.

eingeführt[1]). Untersuchungen in Absorption (unveröffentlicht) mit derselben Dispersion wie die von van Dijk und Lameris benutzte ergeben nämlich, daß das Hauptsystem sicher wenigstens sechs Zweige in jeder Bande hat. Es ist auch gelungen, im Emissionsspektrum früher nicht untersuchte Banden zu analysieren, die sicher als A-Banden zu bezeichnen sind. Diese Banden haben gerade die einfachere, von van Dijk und Lameris angegebene Struktur. Hieraus muß man schließen, daß Naudé und Christy wenigstens nicht einwandfrei bewiesen haben, daß das Niveau $v' = 10$ im Emissionsspektrum des Schwefels vorkommt. Was dann die Diffusität in Absorption als Anzeichen für die Prädissoziation betrifft, so scheinen Mikrophotogramme von Henri zu beweisen, daß die Bande $v' = 10 \leftarrow v'' = 0$ noch scharfe Feinstruktur hat. Es kann aber der Fall eintreten, daß die Dispersion zu niedrig war, um eine weniger ausgeprägte Unschärfe hervortreten zu lassen. Es ist also möglich, anzunehmen, daß auch das Niveau $v' = 10$ prädissoziiert ist und damit ist auch nach dem obigen erklärt, warum keine Druckwirkung an diesem Niveau beobachtet werden konnte. Wenn die natürliche Prädissoziation nicht vorhanden wäre, hätte man einen um ein Maximum symmetrischen Effekt zu erwarten, wie das Beispiel des J_2 zeigt.

Wie die Reproduktionen des Absorptionsspektrums zeigen [vgl. Christy und Naudé[2])], verläuft eine deutliche Intensitätsgrenze zwischen den Banden $v' = 9 \leftarrow v'' = 0$ und $v' = 10 \leftarrow v'' = 0$, wobei die Bande $(10' \leftarrow 0'')$ sich an Stärke den diffusen Banden anschließt. Die Bande $(9' \leftarrow 0'')$ ist übrigens auch im Verhältnis zu $(8' \leftarrow 0'')$ anomal schwach. Es ist auffallend, daß die Druckverstärkung gerade an dieser Grenze einsetzt. Die Wirkung derselben ist also einem Intensitätsausgleich ähnlich.

Die induzierte Prädissoziation scheint in diesem Falle für die Beurteilung der Dissoziationsenergie des Grundzustandes Bedeutung zu haben. Christy und Naudé haben den Dissoziationswert mit dem Anspruch auf hohe Genauigkeit zu $4{,}45 \pm 0{,}01$ Volt bestimmt. Dabei haben sie jedoch mit der falschen Voraussetzung gearbeitet, daß Linien mit scharfer Feinstruktur unterhalb der Prädissoziationsgrenze liegen müssen und daß ein scharfes Einsetzen der Prädissoziation einen genauen Wert geben muß. Franck, Sponer und Teller[3]) haben gezeigt, daß dies nicht richtig zu sein braucht, und Herzberg[4]) bemerkt, daß man bei zweiatomigen

[1]) B. Rosen und M. Désirant (Bull. Soc. roy. Sciences Liége 1935, S. 233) verwenden die Bezeichnung A-Banden für andere Banden. — [2]) A. Christy u. S. M. Naudé, Phys. Rev. (2) **37**, 903, 1931. — [3]) J. Franck, H. Sponer u. E. Teller, ZS. f. phys. Chem. (B) **18**, 88, 1932. — [4]) G. Herzberg, Ann. d. Phys. (5) **15**, 677, 1932.

Molekülen überhaupt scharfe Prädissoziationsgrenzen findet, obwohl diese oft weit über den Energieniveaus der Dissoziationsprodukte liegen. Herzberg betont darum ausdrücklich, daß der von Christy und Naudé angegebene Wert nur als eine obere Grenze aufzufassen ist. Nun liegt das Maximum der induzierten Prädissoziation dicht unterhalb der natürlichen Prädissoziation, und man kann darum annehmen, daß beide Vorgänge zu denselben Dissoziationsprodukten führen. Aber weil die Unschärfe nicht unterhalb der Dissoziationsgrenze auftreten kann, so folgt daraus, daß diese Grenze schon bei dem Niveau $v' = 4$ überschritten ist. Das Niveau liegt auf der Höhe 33700 cm^{-1}. Die Dissoziationsenergie des Normalzustandes des S_2 kann also als $\leqq 4{,}1$ Volt (obere Grenze) angegeben werden, unter der Voraussetzung natürlich, daß dieser Zustand und die beiden Abstoßungskurven (der induzierten und der gewöhnlichen Prädissoziation) wirklich in denselben Dissoziationsprodukten endigen, was zwar aus der Analyse von Naudé und Christy gefolgert wird, was aber heute nicht mehr aufrecht zu halten ist[1]).

Was endlich den Dissoziationsprodukten und den Typus des Zustandes betrifft, dessen Existenz durch die induzierte Prädissoziation dargelegt ist, so scheint die Zeit für eine Diskussion darüber noch nicht reif zu sein, weil die Kenntnis von der Rotationsstruktur des Hauptsystems des Schwefels noch viel zu unsicher ist.

Nachtrag bei der Korrektur. Inzwischen ist der ausführliche Bericht von Genard erschienen (J. Genard, Physica **3**, 125, 1936). Außer der Versuchsmethode sind folgende Unterschiede zu verzeichnen. Genard findet, daß noch drei Kernschwingungsstufen an der langwelligen Seite beeinflußt werden können. Genard verwendet nicht dieselbe Numerierung wie wir. Die verschiedenen Ergebnisse betreffs der Stufe $v' = 9$ erklären sich teilweise aus verschiedener Einordnung der Banden. Genard deutet die Erscheinung wie in der früheren Note (von V. K.) als induzierten Übergang auf stabile Niveaus.

Leningrad, Institut für chemische Physik, Laboratorium für elementare Prozesse, Dezember 1935.

---

[1]) Als eine andere Deutungsmöglichkeit könnte man annehmen, daß der störende Zustand ein stabiler Zustand sei. Da aber über den induzierten Übergang von einem zu dem anderen stabilen Zustand eines Moleküls sowohl theoretisch als auch experimentell noch zu wenig bekannt ist, so können wir augenblicklich diese zweite Deutungsmöglichkeit nicht begründen. Darum muß man die Frage nach dem wirklichen Wert der Dissoziationsenergie des S_2 als unentschieden betrachten.

Theorie der Refraktionsverminderung von Elektrolytlösungen.

Von **Th. Neugebauer** in Budapest.

(Eingegangen am 12. Februar 1936.)

Die Änderung der Refraktion infolge der von den Nachbarionen verursachten Störung wird mit der gestörten Eigenfunktion zweiter Näherung berechnet. Mit Hilfe gewisser Vereinfachungen erhält man für diese Größe Formel (15), aus deren Besprechung folgt, daß die Änderung der Refraktion von Elektrolytlösungen unmöglich ein Deybe-Effekt sein kann, sondern von einer unmittelbaren Berührung der Ionen, also einer wahren Assoziation herrührt. Im Falle der im Na Cl-Typ kristallisierenden Alkalihalogenide wird eine Formel hergeleitet, welche die Änderung der Molrefraktion bei der Kristallgitterbildung und in einer Lösung mit dem Assoziationsgrad in Zusammenhang bringt. Kann man die Änderung der Kerndistanz beim Übergang vom Kristall zum Molekül und die Hydratation vernachlässigen, so läßt sich mit Hilfe von Formel (22) der Assoziationsgrad berechnen.

Einleitung. Nach der Arrheniusschen Theorie der elektrolytischen Dissoziation hat die klassische Theorie angenommen, daß ein Teil der Elektrolyte im nichtdissoziierten Zustande in einer Lösung vorhanden ist. Die moderne Theorie von Debye und Hückel nimmt dagegen an, daß starke Elektrolyte in wässeriger Lösung vollständig dissoziiert sind, und nur die elektrostatische Wechselwirkung der Ionen täuscht einen scheinbaren Assoziationseffekt vor, den man z. B. aus Gefrierpunktserniedrigung und Äquivalentleitfähigkeit nach der Arrheniusschen Theorie berechnet. Die Debye-Hückelsche Theorie hat man im Falle von kleinen Konzentrationen in vollständigem Einklang mit der Erfahrung gefunden, bei größeren Konzentrationen nehmen dagegen die neuesten Theorien von Nernst, Onsager, Bjerrum, Müller, Gronwall, La Mer, Sandved u. a. an, daß doch ein gewisser Teil des Elektrolyts im nichtdissoziierten Zustande in der Lösung vorhanden ist[1]). Dieser ist allerdings viel kleiner als der nach der Arrheniusschen Theorie berechnete. Eine sehr wichtige Stütze für die Annahme eines undissoziierten Teiles des Elektrolyts ist die von Fajans und seinen Mitarbeitern[2]) sehr sorgfältig untersuchte Abnahme der Molrefraktion bei zunehmender Konzentration der Elektrolytlösungen. Ziel

[1]) Über die Theorie der Elektrolyte vgl. H. Falkenhagen, Elektrolyte, Leipzig, S. Hirzel, 1932, und die neue Zusammenfassung dieser Frage von Falkenhagen, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. XIV, S. 130—200, Berlin, J. Springer, 1935. — [2]) K. Fajans, H. Kohner u. W. Geffcken, ZS. f. Elektrochemie **34**, 1, 1928. Die neueste Literatur dieser Frage ist bei W. Geffcken u. D. Price, ZS. f. phys. Chem. (B) **26**, 81, 1934 und R. Lühdemann, ebenda **29**, 133, 1935 zu finden.

dieser Arbeit ist darum, die Theorie dieser Erscheinung auf quantenmechanischer Grundlage auszuarbeiten und dabei zur Berechnung des wahren Assoziationsgrades eine Formel herzuleiten.

§ 1. Bei der Berechnung der Änderung der Refraktion infolge eines elektrischen Feldes, wie das z. B. beim Problem des Voigt-Anteils des Kerr-Effektes, bei der kristallinen Doppelbrechung usw. vorkommt, hat man in der Formel der optischen Polarisierbarkeit

$$\alpha = \sum_{s'} \frac{2\,\nu(s'\,s)\,|\,P(s\,s')\,|^2}{h\,\{\nu(s'\,s)^2 - \nu^2\}} \tag{1}$$

$P(ss')$ und $\nu(s's)$ nach der Intensität des Störungsfeldes in Reihe entwickelt. Diese Methode gestattet aber nur die Abschätzung der Größenordnung des hierbei auftretenden Effektes.

Zur genaueren Berechnung gehen wir von der Wellengleichung unseres Problems aus, die folgendermaßen lautet:

$$\left(H + V + z\,A\cos 2\pi\,\nu t - \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\right) u = 0. \tag{2}$$

V bedeutet hier das von den Nachbarionen herrührende Potential und $\mathfrak{E} = A\cos 2\pi\,\nu t$ den elektrischen Vektor der einfallenden Lichtwelle. Zur Berechnung der Refraktionsverminderung benötigen wir die Glieder des induzierten elektrischen Momentes, welche die Folge der Wechselwirkung vom konstanten Felde der Nachbarionen und des elektrischen Feldes der Lichtwelle sind. Dazu brauchen wir die zweite Näherung der gestörten Eigenfunktion[1]):

$$\begin{aligned}
u = u_0 &+ \sum_k{}' \frac{\int u_0\,V\,u_k^*\,\mathrm{d}\tau}{h\,\nu(o\,k)}\,u_k \\
&+ \frac{1}{2}\sum_k{}' u_0\,z\,A\,u_k^*\,\mathrm{d}\tau\left\{\frac{e^{2\pi i\nu t}}{h\,\{\nu(o\,k)+\nu\}} + \frac{e^{-2\pi i\nu t}}{h\,\{\nu(o\,k)-\nu\}}\right\} u_k \\
+ \frac{1}{2}\sum_{k,\,l}{}' &\int u_l\,A\,z\,u_k^*\,\mathrm{d}\tau\cdot\left\{\frac{e^{2\pi i\nu t}}{h\,\{\nu(o\,k)+\nu\}} + \frac{e^{-2\pi i\nu t}}{h\,\{\nu(o\,k)-\nu\}}\right\}\frac{\int u_0\,V\,u_l^*\,\mathrm{d}\tau}{h\,\nu(o\,l)}\cdot u_k \\
+ \frac{1}{2}\sum_{k,\,l}{}' &\frac{\int u_l\,V\,u_k\,\mathrm{d}\tau}{h\,\nu(o\,k)}\cdot\int u_0\,A\,z\,u_l^*\,\mathrm{d}\tau\left\{\frac{e^{2\pi i\nu t}}{h\,\{\nu(o\,l)+\nu\}} + \frac{e^{-2\pi i\nu t}}{h\,\{\nu(o\,l)-\nu\}}\right\} u_k \\
- \frac{1}{2}\sum_k{}' &\frac{\int u_0\,V\,u_0\,\mathrm{d}\tau}{h\,\nu(o\,k)}\int u_0\,A\,z\,u_k^*\,\mathrm{d}\tau\left\{\frac{e^{2\pi i\nu t}}{h\,\{\nu(o\,k)+\nu\}} + \frac{e^{-2\pi i\nu t}}{h\,\{\nu(o\,k)-\nu\}}\right\} u_k \\
+ \sum_{k,\,l}{}' &\frac{\int u_l V\,u_k^*\,\mathrm{d}\tau\cdot\int u_0\,V\,u_l^*\,\mathrm{d}\tau}{h^2\,\nu(o\,k)\,\nu(o\,l)}\,u_k - \sum_k{}'\frac{\int u_0\,V\,u_k^*\,\mathrm{d}\tau\cdot\int u_0\,V\,u_0^*\,\mathrm{d}\tau}{[h\,\nu(o\,k)]^2}\,u_k + \cdots
\end{aligned} \tag{3}$$

[1]) Über die Herleitung der Eigenfunktion in zweiter Näherung im Falle einer zeitunabhängigen Störung vgl. z. B. J. H. Van Vleck, The Theory of

Das zweite und das dritte Glied auf der rechten Seite sind die ersten Näherungen, die folgenden drei die zweiten Näherungen, welche die Wechselwirkung von den zwei Störungsgliedern in (2) enthalten, in den letzteren zwei derselben haben wir im ersten Faktor die einfallende Frequenz neben den Eigenfrequenzen vernachlässigt, die letzten zwei Glieder endlich sind die zweiten Näherungen, die allein von dem konstanten Störungsgliede in (2) herrühren. Zu (3) würde noch ein Glied hinzukommen, das ebenfalls noch die zweite Näherung darstellt und von der zeitabhängigen Störung in (2) verursacht wird. Dies Glied würde aber die doppelte Frequenz enthalten und wir können darum demselben keine physikalische Bedeutung geben. Doch sind für unser Problem nur die Glieder von Bedeutung, welche die Wechselwirkung der zwei Störungsglieder enthalten, und es liegt kein Grund vor, auch an der physikalischen Realität dieser Glieder zu zweifeln. Es sei noch bemerkt, daß in (3) mit u die zeitabhängigen Eigenfunktionen bezeichnet sind. Aus (3) erhalten wir für das induzierte Moment in der Richtung des elektrischen Vektors der Lichtwelle:

$$
\begin{aligned}
u_z = \int u\, z\, u^*\, \mathrm{d}\tau &= 2 \sum{}' \frac{\int u_0 V u_k^*\, \mathrm{d}\tau \cdot \int u_k z u_0^*\, \mathrm{d}\tau}{h\, \nu(o\,k)} \\
&\quad + 2 \sum{}' \int u_0 z \mathfrak{E} u_k^*\, \mathrm{d}\tau \cdot \int u_k z u_0^*\, \mathrm{d}\tau \, \frac{\nu(o\,k)}{h\,\{\nu^2(o\,k) - \nu^2\}} \\
&+ \sum_{k,l}{}' \frac{\int u_0 V u_k^*\, \mathrm{d}\tau \cdot \int u_k z u_l^*\, \mathrm{d}\tau \cdot \int u_l V u_0^*\, \mathrm{d}\tau}{h^2\, \nu(o\,k)\, \nu(o\,l)} \\
&\quad + 2 \sum_{k,l}{}' \frac{\int u_0 V u_k^*\, \mathrm{d}\tau}{h\, \nu(o\,k)} \cdot \int u_k z u_l^*\, \mathrm{d}\tau \cdot \int u_l z \mathfrak{E} u_0^*\, \mathrm{d}\tau \, \frac{\nu(o\,l)}{h\,\{\nu^2(o\,l) - \nu^2\}} \\
&+ 2 \sum_{k,l}{}' \frac{\int u_0 V u_l^*\, \mathrm{d}\tau}{h\, \nu(o\,l)} \cdot \int u_l z \mathfrak{E} u_k^*\, \mathrm{d}\tau \cdot \frac{\nu(o\,k)}{h\,\{\nu^2(o\,k) - \nu^2\}} \cdot \int u_k z u_0\, \mathrm{d}\tau \\
&+ 2 \sum_{k,l} \frac{\int u_l V u_k^*\, \mathrm{d}\tau}{h\, \nu(o\,k)} \cdot \int u_0 z \mathfrak{E} u_l^*\, \mathrm{d}\tau \, \frac{\nu(o\,l)}{h\,\{\nu^2(o\,l) - \nu^2\}} \cdot \int u_k z u_0^*\, \mathrm{d}\tau \\
&- 2 \sum_{k}{}' \frac{\int u_0 V u_0^*\, \mathrm{d}\tau}{h\, \nu(o\,k)} \cdot \int u_0 z \mathfrak{E} u_k^*\, \mathrm{d}\tau \, \frac{\nu(o\,k)}{h\,\{\nu^2(o\,k) - \nu^2\}} \cdot \int u_k z u_0^*\, \mathrm{d}\tau \\
&+ 2 \sum_{k,l} \frac{\int u_0 V u_l^*\, \mathrm{d}\tau \cdot \int u_l V u_k^*\, \mathrm{d}\tau \cdot \int u_k z u_0^*\, \mathrm{d}\tau}{h^2 \cdot \nu(o\,k)\, \nu(o\,l)} \\
&- 2 \sum_{k} \frac{\int u_0 V u_k^*\, \mathrm{d}\tau \cdot \int u_0 V u_0^*\, \mathrm{d}\tau \cdot \int u_k z u_0^*\, \mathrm{d}\tau}{[h\, \nu(o\,k)]^2} + \cdots
\end{aligned}
\tag{4}
$$

Electric and Magnetic Susceptibilities, S. 133, Oxford 1932. Im Falle daß auch noch eine in der Zeit periodische Störung hinzukommt, kann man die zweite Näherung angeben, wenn man die von Schrödinger bei der Herleitung der

(4) können wir folgendermaßen vereinfachen: Statt der einzelnen Eigenfrequenzen führen wir einen Frequenzmittelwert $\bar{\nu}$ ein, da die Refraktionsverminderung nur im durchsichtigen Gebiet gemessen wurde, das genügend weit entfernt von den Resonanzfrequenzen liegt. Die Summen beziehen sich dann alle nur auf die Zähler in (4), die wir mit Hilfe der folgenden Regeln der Matrizenmultiplikation umformen:

$$\sum_k{}' A(0k)\,B(k0) = A\,B(0\,0) - A(0\,0)\cdot B(0\,0) \tag{5}$$

und

$$\sum_{k,l}{}' A(0k)\cdot B(kl)\cdot C(l0) = A\,B\,C(0\,0) - A\,B(0\,0)\cdot C(0\,0) - A(0\,0)\cdot B\,C(0\,0) + A(0\,0)\,B(0\,0)\,C(0\,0) \tag{6}$$

Mit Hilfe dieser Umformungen bleiben in (4) nur solche Integrale, in denen die Störungsfunktionen mit $|u_0|^2$ multipliziert sind. Zur Vereinfachung der Schreibweise führen wir die folgende Bezeichnung ein:

$$\int u_0 F u_0^* \,\mathrm{d}\tau = \overline{F}$$

und erhalten dann für (4)

$$\begin{aligned} u_r = {} & 2\frac{\overline{Vz} - \overline{V}\cdot\bar{z}}{h\bar{\nu}} + 2\frac{\bar{\nu}\,(\overline{z^2\mathfrak{E}} - \bar{z}\cdot\overline{z\mathfrak{E}})}{h(\bar{\nu}^2 - \nu^2)} \\ & + \frac{\overline{V^2 z} - \overline{Vz}\cdot\overline{V} - \overline{V}\cdot\overline{zV} + (\overline{V})^2\cdot\bar{z}}{(h\bar{\nu})^2} \\ & + 2\frac{\overline{Vz^2\mathfrak{E}} - \overline{Vz}\cdot\overline{z\mathfrak{E}} - \overline{V}\cdot\overline{z^2\mathfrak{E}} + \overline{V}\cdot\bar{z}\cdot\overline{z\mathfrak{E}}}{h^2(\bar{\nu}^2 - \nu^2)} \\ & + 2\frac{\overline{Vz^2\mathfrak{E}} - \overline{V\mathfrak{E}z}\cdot\bar{z} - \overline{V}\cdot\overline{\mathfrak{E}z^2} + \overline{V}\cdot\overline{z\mathfrak{E}}\cdot\bar{z}}{h^2(\bar{\nu}^2 - \nu^2)} \\ & + 2\frac{\overline{z^2\mathfrak{E}V} - \overline{z\mathfrak{E}V}\cdot\bar{z} - \overline{z\mathfrak{E}}\cdot\overline{Vz} + \overline{V}\cdot\overline{z\mathfrak{E}}\cdot\bar{z}}{h^2(\bar{\nu}^2 - \nu^2)} \\ & - 2\frac{\overline{V}\cdot\overline{\mathfrak{E}z^2} - \overline{V}\cdot\overline{\mathfrak{E}z}\cdot\bar{z}}{h^2(\bar{\nu}^2 - \nu^2)} + 2\frac{\overline{zV^2} - \overline{V^2}\cdot\bar{z} - \overline{V}\cdot\overline{Vz} + \bar{z}\cdot(\overline{V})^2}{(h\bar{\nu})^2} \\ & - 2\frac{\overline{V}\cdot\overline{Vz} - (\overline{V})^2\bar{z}}{(h\bar{\nu})^2}. \end{aligned} \tag{7}$$

Dispersionsformel entwickelte Methode weiter fortsetzt. Das Glied in der zweiten Näherung, das in der zeitabhängigen Störung quadratisch ist, hat zwar keine Bedeutung, weil das davon herrührende Dipolmoment infolge der Auswahlregeln verschwindet, die Glieder aber, welche die Wechselwirkung von der zeitunabhängigen und der zeitabhängigen Störung enthalten, haben einen physikalischen Sinn. Über die Herleitung dieser Glieder vgl. Th. Neugebauer, Math. und Naturwiss. Anzeiger der Ungarischen Akademie der Wissenschaften. Im Erscheinen.

Eine weitere Vereinfachung entsteht dadurch, daß nach den Auswahlregeln $\bar{z} = 0$ ist. μ_z zerlegen wir jetzt in einen zeitunabhängigen und einen zeitabhängigen Teil, schreiben also

$$\mu_z = m_z + \mathfrak{m}_z, \tag{8}$$

$$m_z = 2\frac{\overline{V z}}{h\bar{\nu}} + 3\frac{\overline{V^2 z} - 2z\overline{V}\cdot\overline{V}}{(h\bar{\nu})^2} \tag{9}$$

und

$$\mathfrak{m}_z = 2\frac{\nu\cdot\overline{z^2}\,\mathfrak{E}}{h(\nu^2-\nu^2)} + 6\frac{(\overline{V z^2} - \overline{z^2}\cdot\overline{V})\,\mathfrak{E}}{h^2(\bar{\nu}^2-\nu^2)}, \tag{10}$$

$\mathfrak{m}_z$ ist das vom konstanten Felde der Nachbarionen induzierte Moment, und zwar ist das erste Glied auf der rechten Seite von (9) das nach der elementaren Theorie hergeleitete induzierte Dipol, das zweite dagegen die mit Hilfe der zweiten Näherung der Eigenfunktion berechnete höhere Näherung des ersten. Aus (10) folgt der Brechungsexponent mit Hilfe der Formel

$$\frac{\mathfrak{N}\,\mathfrak{m}_z}{\mathfrak{E}} = \frac{3}{4\pi}\frac{n^2-1}{n^2+2}, \tag{11}$$

wo $\mathfrak{N}$ die Zahl der Molekeln in der Volumeneinheit bedeutet. Im folgenden wollen wir mit $\mathfrak{m}_z$ die Summe der vom elektrischen Felde der Lichtwelle in einem ganzen Molekül induzierten Momente bezeichnen. Dann erhalten wir, wenn wir noch das Molvolumen v einführen und $v\,\mathfrak{N} = N$ setzen,

$$\frac{N\,\mathfrak{m}_z}{\mathfrak{E}} = \frac{3}{4\pi}R, \tag{12}$$

R bedeutet die Molrefraktion.

Aus (10) und (12) folgt weiter

$$R = \frac{4\pi N}{3}\left\{\sum_l \frac{2\bar{\nu}\cdot\int u_0 z^2 u_0^*\,\mathrm{d}\tau}{h(\bar{\nu}_l^2-\nu^2)} + 6\sum_l \frac{\int u_0 z^2 V u_0^*\,\mathrm{d}\tau - \int u_0 V u_0^*\,\mathrm{d}\tau\cdot\int u_0 z^2 u_0^*\,\mathrm{d}\tau}{h^2(\bar{\nu}_l^2-\nu^2)}\right\}. \tag{13}$$

Die Summe bezieht sich auf alle das Molekül aufbauenden Ionen oder Atome. V bedeutet immer das Potential des von den Nachbarionen herrührenden Feldes, die zum selben Molekül gehören, oder andere Moleküle aufbauen oder auch freie Ionen sein könnten. Vom zweiten Gliede müssen wir den Mittelwert nehmen, da alle Orientierungen des Moleküls

im Verhältnis zur Richtung des elektrischen Feldes der Lichtwelle in der Lösung gleichwahrscheinlich sind.

Im ersten Gliede von (13) kommt V nicht vor, dieses bedeutet also die Refraktion der freien Ionen. Das zweite Glied enthält dagegen das Störungsglied V, bedeutet also die gesuchte Änderung der Refraktion.

Also haben wir

$$R_0 = \frac{4\pi N}{3} \sum_l \frac{2\bar{\nu} \int_l u_0 z^2 u_0^* \, \mathrm{d}\tau}{h(\nu_l^2 - \nu^2)} \tag{14}$$

und

$$\Delta R = \frac{4\pi N}{3} \sum_l 6 \frac{\int_l u_0 z^2 V u_0^* \, \mathrm{d}\tau - \int_l u_0 V u_0^* \, \mathrm{d}\tau \cdot \int_l u_0 z^2 u_0^* \, \mathrm{d}\tau}{h^2(\nu_l^2 - \nu^2)}. \tag{15}$$

§ 2. Die wichtigste Frage ist jetzt, ob auch das Feld von außerhalb gelegenen Punktladungen eine Refraktionsverminderung verursachen kann. Wäre das der Fall, so könnten sich auch die Ionen in einem vollkommen dissozierten Elektrolyten so beeinflussen, daß daraus eine Änderung der Refraktion folgen würde. Zur Beantwortung dieser Frage müssen wir unsere Integrale in (15) berechnen. Es sei noch bemerkt, daß wir diese Formeln zur Vereinfachung der Schreibweise immer nur für ein Elektron hingeschrieben haben, tatsächlich ist aber immer auf alle Elektronen eines kugelsymmetrischen Ions zu summieren. Es sei also

$$V = \frac{1}{\sqrt{r^2 + d^2 - 2rd\cos\vartheta}} - \frac{1}{d} = \frac{1}{d} \sum_{l=1}^{\infty} P_l(\cos\vartheta) \left(\frac{r}{d}\right)^l \tag{16}$$

das Potential einer ganz außerhalb der Wolke unseres Ions gelegenen Punktladung. (16) setzen wir jetzt in das erste Integral des zweiten Gliedes von (15) ein:

$$\int u_0 V u_0^* \, \mathrm{d}\tau = \int\int\int V \cdot f(r) \sin\vartheta \, \mathrm{d}\vartheta \, \mathrm{d}\varphi \, r^2 \, \mathrm{d}r, \tag{17}$$

wo $f(r)$ die Verteilung der elektrischen Dichte des kugelsymmetrischen Ions bedeutet. (17) verschwindet aber, wenn wir nach den Winkelkoordinaten integrieren nach dem Gaußschen Satze[1]) über dem Mittelwert einer harmonischen Funktion auf einer Kugelfläche. Hat die Funktion keine Singularitäten innerhalb dieser Fläche, so ist der Mittelwert mit dem Werte der Funktion im Mittelpunkte gleich, diesen Wert haben wir aber eben in (16) subtrahiert, daraus folgt das Verschwinden von (17). Im ersten

[1]) Vgl. z. B. O. D. Kellogg, Foundations of Potential Theory, S. 83, 211 u. 223 Berlin, J. Springer. 1929.

Gliede von (15) müssen wir nach allen Orientierungen des Moleküls, oder was dasselbe ist, der umgebenden Punktladungen mitteln. Im zweiten Gliede war das nicht notwendig, weil V und z^2 in verschiedenen Integralen vorkommen. Da aber alle Orientierungen gleichwahrscheinlich sind, so können wir z^2 ganz unabhängig von der weiteren Integration mitteln und erhalten

$$\overline{z^2} = r^2 \overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{r^2}{3}. \tag{18}$$

(16) und (18) setzen wir jetzt in das erste Integral von (15) ein:

$$\int u_0 z^2 V u_0^* \, \mathrm{d}\tau = \iiint \frac{r^2}{3} \frac{1}{d} \sum_1^\infty P_l(\cos\vartheta) \left(\frac{r}{d}\right)^l f(r) r^2 \sin\vartheta \, \mathrm{d}\vartheta \, \mathrm{d}\varphi \, \mathrm{d}r \tag{19}$$

(19) verschwindet aber wieder, weil alle Integrale der Kugelfunktionen nach $\sin\vartheta \, \mathrm{d}\vartheta$ verschwinden, ausgenommen der nullten, die aber in (19) nicht vorkommt.

Damit haben wir es bewiesen, daß ganz außerhalb der Elektronenwolke eines Ions gelegene Punktladungen keine Änderung der Refraktion verursachen können. Das bedeutet also, daß es sich bei der Änderung der Refraktion der Elektrolytlösungen entgegen der Auffassung von Brodsky, Scherschewer und Filippowa[1]) nicht um einen Debye-Effekt handelt, sondern die Änderung der Refraktion eine Folge der unmittelbaren Berührung der Ionenwolken und Überdeckung derselben ist, ganz im Einklange mit der von Fajans vertretenen Auffassung.

Wir wollen jetzt noch die Frage besprechen, von was für einer Ladungsverteilung V herrühren muß, damit (15) nicht verschwindet. Am Rand der Ionen nimmt die elektrische Dichte exponentiell ab. Doch wird bei der Ionenassoziation ein Teil der Wolken sich überdecken. Besonders die lockere Wolke des Anions wird tief in die des Kations eindringen und dort einer erhöhten Kernladung ausgesetzt sein. In der Wolke genügt aber die Potentialfunktion nicht der Laplaceschen, sondern der Poissonschen Differentialgleichung. Daraus folgt, daß der Gaußsche Satz nicht mehr anwendbar ist und (17) nicht verschwindet. Analog verschwindet auch (19) nicht mehr, weil wir in diesem Falle V nicht mehr nach Kugelfunktionen wie in (16) entwickeln können.

[1]) A. E. Brodsky u. N. S. Filippowa, ZS. f. phys. Chem. (B) **23**, 399, 1933; A. E. Brodsky u. J. M. Scherschewer, ebenda **23**, 412, 1933; A. E. Brodsky u. J. M. Scherschewer, Phys. ZS. d. Sowjetunion **5**, 153, 1934; **5**, 157, 1934; **5**, 166, 1934, und die Erwiderungen von Fajans und Mitarbeitern: K. Fajans u. W. Geffcken, ZS. f. phys. Chem. (B) **23**, 428, 1933 und Phys. ZS. d. Sowjetunion **5**, 160, 1934 und W. Geffcken u. A. Kruis, ebenda **5**, 155, 1934.

Der zweite Fall, in dem (15) nicht verschwindet, ist der, daß ein kleines Kation in die Wolke des Anions eindringt und von dieser ganz umflossen wird. Wir betrachten das kleine Kation als Punktladung und umgeben das Anion mit einer Kugelfläche, die das Kation enthält. Innerhalb dieser Kugelfläche verschwindet dann (15), weil für V wieder die Entwicklung (16) gültig ist. Außerhalb dagegen nicht, weil in diesem Falle $d < r$ ist und darum

$$V = \frac{1}{r} \sum_{1}^{\infty} P_l(\cos\vartheta) \left(\frac{d}{r}\right)^l - \frac{1}{d} + \frac{1}{r} \tag{20}$$

folgt.

Setzen wir (20) in die Integrale von (15) ein, so verschwindet zwar die Summe in (20), die anderen zwei Glieder dagegen nicht. $1/d$ fällt zwar bei der Subtraktion heraus, weil es eine Konstante ist, das andere Glied verursacht dagegen eine wahre Refraktionsverminderung. Es sei nochmals hervorgehoben, daß beide Fälle der Refraktionsveränderung nach unseren Rechnungen eine Folge der Ionenassoziation, also eines undissoziierten Anteiles des Elektrolyten sind.

Das Vorzeichen der Änderung der Refraktion ist auch unmittelbar aus (15) zu ersehen, bei der immer das erste Glied das größere ist. In der Wolke des Kations ist V positiv, eV negativ also auch ΔR, woraus eine Refraktionsverminderung, d. h. eine Verfestigung des Anions folgt. Im äußeren lockeren Teil der Wolke des Anions ist dagegen V negativ, eV also positiv, die Wolke des Kations wird daher gelockert, doch ist dieser zweite Effekt wegen der meistens kleineren Polarisierbarkeit des Kations viel seltener zu beobachten.

§ 3. Im Falle der im NaCl-Typ kristallisierenden Alkalihalogenide können wir mit Hilfe der obigen Resultate einen einfachen Zusammenhang zwischen der Änderung der Refraktion bei der Kristallgitterbildung und der Ionenassoziation herleiten und mit deren Hilfe den wahren Assoziationsgrad angenähert berechnen. Wir betrachten zuerst den Fall, daß die Änderung der Refraktion von der Überdeckung der Elektronenwolken herrührt. Im NaCl-Typ umgeben ein Ion seine 6 Nachbarn entgegengesetzten Vorzeichens oktaedersymmetrisch. Wenn wir also (15) auf Kristalle anwenden, so müssen wir einfach mit 6 multiplizieren, da (15) in V linear ist. Den Mittelwert von z^2 können wir ebenso wie bei Lösungen berechnen, da die sechs unmittelbaren Nachbarn das fragliche Ion nach der größtmöglichsten Symmetrie umgeben und wir darum auch hier (18) benutzen können. Das

folgt übrigens auch aus dem, daß die Kristalle des regulären Systems optisch isotrop sind. Also haben wir

$$\Delta R_{\text{krist}} = 8\pi N \left\{ 6 \frac{\int_A u_0 \frac{r^2}{3} V u_0^* \,\mathrm{d}\tau - \int_A u_0 V u_0^* \,\mathrm{d}\tau \cdot \int_A u_0 \frac{r^2}{3} u_0^* \,\mathrm{d}\tau}{h^3 (\bar{\nu}_A^2 - \nu^2)} \right.$$
$$\left. + 6 \frac{\int_K u_0 \frac{r^2}{3} V u_0^* \,\mathrm{d}\tau - \int_K u_0 V u_0 \,\mathrm{d}\tau \cdot \int_A u_0 \frac{r^2}{3} u_0^* \,\mathrm{d}\tau}{h^3 (\bar{\nu}_A^2 - \nu^2)} \right\}, \quad (21)$$

wo sich das erste Glied auf das Anion, das zweite auf das Kation bezieht. Zur Anwendbarkeit von (21) ist es notwendig, daß die Größen vom Anion und Kation nicht sehr verschieden sein sollen, weil sonst auch die Überdeckungen entlang der Flächen- und Raumdiagonalen von Bedeutung werden könnten.

Rührt dagegen die Änderung der Refraktion von dem Eindringen des einen kleinen Ions in die Wolke des anderen her, so können wir auch (21) benutzen, weil, wie wir es schon früher besprochen haben, in der Entwicklung des Potentials nur $1/r$ von Bedeutung ist und darum im Kristall die unmittelbaren Nachbarn einfach $6/r$ ergeben. Hier haben wir wieder vorausgesetzt, daß die Nachbarn entlang der Flächen- und Raumdiagonalen von ganz untergeordneter Bedeutung sind. Wenn also die Entfernung von entgegengesetzt geladenen Nachbarn im Kristallgitter und bei den undissoziierten Molekeln der Lösung nicht sehr verschieden ist, und man außerdem die Änderung der Refraktion infolge der Hydratation vernachlässigen kann, so folgt für den Anteil der undissoziierten Molekeln

$$1 - \alpha = 6 \frac{\Delta R_{\text{Lös}}}{\Delta R_{\text{krist}}}, \quad (22)$$

woraus man also $1 - \alpha$ berechnen kann, wenn man die Änderung der Refraktion bei der fraglichen Konzentration der Lösung und bei der Kristallgitterbildung kennt. (22) bezieht sich aber nur auf die im NaCl-Typ kristallisierenden Alkalihalogenide. Wären die Kerndistanzen in dem Molekül und im Kristall verschieden, so könnten wir noch (22) dementsprechend korrigieren, da den Gang des Potentials in der Elektronenwolke annähernd

$$\varphi = Z \left(\frac{0{,}1798}{R_{a_H}^2} - \frac{0{,}0155}{R_{a_H}^3} + \cdots \right) \quad (23)$$

beschreibt[1]), bei der Reihenentwicklung also das erste und wichtigste Glied mit d^{-4} proportional ist. Die Kerndistanzen der Alkalihalogenid-

[1]) Th. Neugebauer, ZS. f. Phys. **90**, 693, 1934.

moleküle sind aber noch ganz unbekannt. Es ist dagegen eine längst bekannte Tatsache, daß man eben im Falle deren am besten empirische Ionenradien definieren kann. Daraus ist zu hoffen, daß die Kerndistanzen im Kristall und bei Molekülen nicht sehr verschieden sein werden.

Über die von der Hydratation verursachte Änderung der Refraktion ist kaum etwas bekannt. (22) könnten wir nur dann nach der Hydratation korrigieren, wenn wir wissen würden, was für eine Änderung der Refraktion des Lösungsmittels die Ionenassoziation begleitet. Bezeichnen wir sie mit ΔR_{korr}, so lautet die verbesserte Formel

$$1 - \alpha = 6 \frac{d^4_{\text{Mol}} (\Delta R_{\text{Lös}} - \Delta R_{\text{korr}})}{d^4_{\text{krist}} \Delta R_{\text{krist}}}. \tag{24}$$

Die Vernachlässigung der Änderung der Kerndistanz wirkt in dem Sinne, daß wir den undissoziierten Teil überschätzen, da ja im Molekül wegen der Polarisationserscheinungen die Kerndistanz nur kleiner sein kann, die Vernachlässigung der Hydratation täuscht dagegen einen zu kleinen undissoziierten Teil vor.

Es fragt sich noch, ob es nicht möglich wäre, die Änderung der Refraktion bei der Bildung eines Ionenpaares analytisch zu berechnen. Aus (15) folgt für ein Ionenpaar

$$\Delta r = 8\pi \left\{ \frac{\int_A u_0 \frac{r^2}{3} V u_0^* \, d\tau - \int_A u_0 V u_0^* \, d\tau \cdot \int_A u_0 \frac{r^2}{3} u_0^* \, d\tau}{h^2 (\bar{\nu}_A^2 - \nu^2)} \right.$$
$$\left. + \frac{\int_K u_0 \frac{r^2}{3} V u_0^* \, d\tau - \int_K u_0 V u_0^* \, d\tau \cdot \int_K u_0 \frac{r^2}{3} u_0^* \, d\tau}{h^2 (\bar{\nu}_K^2 - \nu^2)} \right\}. \tag{25}$$

Die Rechnung führen wir im Falle von NaCl durch. Da Na^+ sehr klein ist, so wird nur die Refraktionsverminderung des Anions von Bedeutung sein. Für V, das das Potential in der Wolke des Na^+ beschreibt, setzen wir (23) ein und entwickeln in Reihe nach r/d. Für u_0 benutzen wir Slatersche[1]) Eigenfunktionen, dann erhalten wir z. B. für das erste Integral in (25)

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{r^3}{3} \frac{1{,}7984}{d^2} \left\{ -\frac{r^2}{d^2} + \frac{2r}{d} \cos\vartheta + \frac{4r^2}{d^2} \cos^2\vartheta \right\} 8 c r^6 e^{-3{,}84 r} \, dr \sin\vartheta \, d\vartheta \, d\varphi,$$

c bedeutet den Normierungsfaktor. Für ν können wir den aus der Polarisierbarkeit berechneten Frequenzmittelwert benutzen.

[1]) J. C. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930.

Aus der numerischen Berechnung folgt

$$\Delta r = 2{,}41 \cdot 10^{-25}\ \text{CGS}$$

und daraus die Refraktionsverminderung des NaCl-Kristalls:

$$\Delta R = 6\,N\,\Delta r = 0{,}86.$$

Fajans und Joos[1]) erhielten experimentell 0,68. Das Resultat ist also, wenn man die bei dieser Rechnung notwendigen Vereinfachungen berücksichtigt, recht befriedigend. Es ist auch leicht einzusehen, warum der berechnete Wert zu groß ist. Die Fermi-Abstoßung der Ladungswolken wirkt der elektrostatischen Anziehung entgegen und verhindert teilweise die Überdeckung derselben. Nach diesem Verfahren wäre es auch möglich, die Wirkung der Hydratation zu berechnen. Dazu ist aber folgendes zu bemerken: Für das Wassermolekül ist zwar ein empirischer Atomradius bekannt, doch da diese Moleküle nur infolge ihres Dipolmoments an einem gelösten Ion gebunden sind, so ist es sehr bedenklich als Kerndistanz einfach die Summe der Halbmesser zu benutzen. Zweitens wissen wir nicht, wie viel hydratisierte Wassermoleküle bei der Ionenassoziation frei werden.

Das sehr umfangreiche Beobachtungsmaterial von Fajans und seinen Mitarbeitern soll in einer anderen Arbeit im Zusammenhang mit unseren theoretischen Ergebnissen besprochen werden. Hier seien nur einige Beispiele erwähnt. Mit Hilfe von (22) erhalten wir z. B. im Falle von einer 0,1 n NaCl-Lösung $1 - \alpha = 0{,}004$ und analog für KCl bei derselben Konzentration 0,005[2]). An der Grenze des Debye-Gebietes folgt also nach unserer Formel eine nur ganz kleine Assoziation. Dagegen erhalten wir im Falle von 6 Äqu. NaCl in 1000 g H_2O

$$1 - \alpha = 0{,}6.$$

Bei der größten Konzentration ist also schon die Mehrzahl der Ionen assoziiert.

Der Széchenyi-Gesellschaft bin ich für die Unterstützung meiner Arbeit zu großem Danke verpflichtet.

Budapest, Institut f. theoret. Physik d. Universität, Februar 1936.

---

[1]) K. Fajans u. G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924. — [2]) Die Refraktionsverminderungen bei kleineren Konzentrationen sind aus den bei größeren Konzentrationen gemessenen ΔR linear extrapoliert. Neuerdings hat man bei kleinen Konzentrationen Abweichungen von der Linearität gefunden. Vgl. W. Geffcken u. A. Kruis, ZS. f. phys. Chem. (B) **23**, 175, 1933 und A. E. Brodsky u. J. M. Scherschewer, ebenda **23**, 412, 1933. Doch werden diese Abweichungen nach Geffcken und Kruis sekundäre Ursachen haben. Bei großen Konzentrationen sind die experimentellen Ergebnisse viel genauer und es ist eben darum wichtig, daß man mit Hilfe unserer Methode in diesem Gebiet Näheres über die Struktur von Elektrolytlösungen erfahren kann.

Die statistische Verteilung von absorbierten Lichtquanten über die Körner einer photographischen Schicht.

Von **Georg Ungar** in Brünn.

(Eingegangen am 16. Februar 1936.)

Die Verteilung von absorbierten Lichtquanten über die Körner einer Einkornschicht wird der statistischen Verteilung von Lichtquanten über große Gruppen von Zellen des Quantengases gleichgesetzt und es wird gezeigt, daß diese Verteilung durch die Poissonsche Gleichung darzustellen ist. Bei der Berechnung von Schwärzungskurven kann man die Schwankungen dieser Verteilung im allgemeinen vernachlässigen und die von jedem Korn absorbierte Anzahl Quanten einfach dem Durchschnittswert gleichsetzen. Nur im Gebiet des Schwellenwertes der Schwärzung muß die Verteilung der Quanten über die verschiedenen Körner in Rechnung gezogen werden.

§ 1. In einer früheren Arbeit[1]) wurde bei der mathematischen Darstellung von photographischen Schwärzungskurven die Annahme verwendet, daß die statistischen Schwankungen der von den verschiedenen Körnern einer Einkornschicht absorbierten Quantenmengen bei nicht zu schwachen Belichtungen vernachlässigt werden können. Das auf die Schicht auffallende Licht wurde dabei als Lichtquantengas betrachtet, über dessen Zellen die Quanten der Bose-Einsteinschen Statistik entsprechend verteilt sind. Da man die Zellen des Quantengases höchstens als so groß annehmen kann wie ein Bromsilberkorn, werden auch bei schwachen Belichtungen auf jedes Korn sehr viele, verschieden besetzte Zellen des Quantengases entfallen, so daß die statistischen Schwankungen in der Quantenverteilung zum Teil ausgeglichen werden müssen.

Man kann also die statistische Verteilung der absorbierten Lichtquanten über die Körner einer photographischen Schicht nicht der Verteilung der Quanten über die einzelnen Zellen des Lichtquantengases gleichsetzen, sondern nur der Verteilung der Quanten über große Gruppen solcher Zellen. Fürth[2]) spricht von einer Feinverteilung, wenn der Phasenraum so fein unterteilt wird, als es nach den Prinzipien der Quantenstatistik möglich ist, und von einer Grobverteilung, wenn Zellen von willkürlicher Größe eingeführt werden, die eine beliebige Anzahl von Elementarzellen enthalten. Demgemäß soll im folgenden die Verteilung der absorbierten Quanten über die verschiedenen Körner als Grobverteilung der absorbierten

[1]) G. Ungar, ZS. f. Phys. **98**, 517, 1936. — [2]) R. Fürth in Geiger-Scheels Handb. d. Phys. IV, 264.

Quanten bezeichnet werden. Die Anordnung der Absorptionsstellen in einem einzelnen Korn ist dagegen als Feinverteilung aufzufassen, da hier die Zellengröße durch die physikalischen Bedingungen bestimmt ist. Die mathematische Darstellung von Grobverteilungen in der Bose-Einsteinschen Statistik bildet die Aufgabe der vorliegenden Untersuchung.

Zunächst soll die Verteilung einer endlichen Anzahl von Quanten auf eine endliche Anzahl Zellen behandelt werden. Auf Z Zellen werden N Quanten (oder allgemein *ununterscheidbare* Gegenstände) verteilt; es ist die Wahrscheinlichkeit dafür zu berechnen, daß in z willkürlich herausgegriffenen Zellen *zusammen* Q Quanten enthalten sind. Die Anzahl aller möglichen Verteilungen ist die Zahl der Kombinationen mit Wiederholung von Z Elementen zur N-ten Klasse:

$$Cw(Z,N) = \binom{Z+N-1}{N} = \frac{(Z+N-1)!}{(Z-1)!\,N!}.$$

Die Zahl der günstigen Anordnungen ist bestimmt durch das Produkt der Anzahl der Verteilungen von Q Quanten über z Zellen:

$$Cw(z,Q) = \binom{z+Q-1}{Q} = \frac{(z+Q-1)!}{(z-1)!\,Q!},$$

mit der Zahl der Anordnungen der restlichen $N-Q$ Quanten in den übrigen $Z-z$ Zellen:

$$Cw(Z-z,N-Q) = \binom{Z-z+N-Q-1}{N-Q} = \frac{(Z+N-Q-1)!\binom{Z-1}{z}}{(N-Q)!\,(Z-1)!\,\binom{Z+N-Q-1}{z}}$$

Die gesuchte Wahrscheinlichkeit ist demnach

$$\mathfrak{W}(Q) = \frac{Cw(z,Q)\cdot Cw(Z-z,N-Q)}{Cw(Z,N)} = \frac{\binom{z+Q-1}{Q}\cdot\binom{Z-z+N-Q-1}{N-Q}}{\binom{Z+N-1}{N}}.$$

Dieser Ausdruck läßt sich durch einige Umformungen vereinfachen, und man kann schließlich schreiben:

$$\mathfrak{W}(Q) = \frac{\binom{z+Q-1}{Q}\cdot\binom{N}{Q}\cdot\binom{Z-1}{z}}{\binom{Z+N-1}{Q}\cdot\binom{Z+N-Q-1}{z}}. \qquad (1)$$

Wenn man nun Z und N gegen Unendlich wachsen läßt (unter Konstanthaltung von $N/Z = \bar{n}$), kann man dagegen z und Q vernachlässigen, so daß Gleichung (1) die Form annimmt:

$$\mathfrak{W}(Q) = \binom{z+Q-1}{Q} \cdot \left(\frac{N}{Z+N}\right)^{Q} \cdot \left(\frac{Z}{Z+N}\right)^{z}. \tag{2}$$

Die im Durchschnitt auf z Zellen entfallende Anzahl Quanten wird mit $\bar{Q}$ bezeichnet. Durch Einsetzen der Beziehung

$$\bar{Q} = z \cdot \bar{n} = z \cdot \frac{N}{Z}$$

in Gleichung (2) ergibt sich die Formel:

$$\mathfrak{W}(Q) = \binom{z+Q-1}{Q} \cdot \left(\frac{\bar{Q}}{z+\bar{Q}}\right)^{Q} \cdot \left(\frac{1}{1+\bar{Q}/z}\right)^{z}. \tag{3}$$

Wenn auch z so groß ist, daß man dagegen Q und $\bar{Q}$ vernachlässigen kann, läßt sich Gleichung (3) in der Form schreiben:

$$\mathfrak{W}(Q) = \frac{z^{Q}}{Q!} \cdot \frac{\bar{Q}^{Q}}{z^{Q}} \cdot \left(\frac{1}{1+\bar{Q}/z}\right)^{z},$$

und diese Formel geht durch den Grenzübergang $z \to \infty$ in die Poissonsche Gleichung über

$$\mathfrak{W}(Q) = \frac{\bar{Q}^{Q}}{Q!} \cdot e^{-\bar{Q}}. \tag{4}$$

Für die Verteilung von Lichtquanten über große Gruppen von Zellen des Quantengases und daher auch für die statistische Verteilung von absorbierten Quanten über die Körner einer photographischen Schicht gilt die der Boltzmannschen Statistik entsprechende Poissonsche Gleichung[1]). Das gleiche Resultat erhält man für die Grobverteilung auch dann, wenn man die Feinverteilung nach der Fermi-Diracschen Statistik durch Kombination *ohne* Wiederholung berechnet.

Daß man so, ausgehend von der Bose-Einsteinschen oder der Fermi-Diracschen Statistik, zu einer Beziehung der Boltzmannschen Statistik

---

[1]) Durch diese Feststellung wird der a. a. O. vom Verfasser gegen die Methode von H. Arens u. F. Luft (Agfa-Veröff. **4**, 1, 1935) geäußerte Einwand hinfällig, daß die Darstellung der behandelten Quantenverteilung durch die Poissonsche Gleichung, mit Rücksicht darauf, daß für Lichtquanten nicht die Boltzmannsche, sondern die Bose-Einsteinsche Statistik gilt, unzulässig sei.

gelangt, wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß für die vorausgesetzte sehr geringe Durchschnittsbesetzung ($\bar{n} \ll 1$) die drei Statistiken ineinander übergehen[1]; für die Boltzmannsche Statistik aber hat Fürth[2] schon früher gezeigt, daß auch für Grobverteilungen über Bezirke, die viele Zellen enthalten, die Poissonsche Gleichung gilt.

§ 2. Die Bestimmung der Verteilung der absorbierten Quanten über die verschiedenen Körner einer photographischen Schicht ermöglicht es, auf einige Überlegungen der früheren Untersuchung (a. a. O.) näher einzugehen. So kann klarer und unter rechnerischer Verwertung von Versuchsergebnissen gezeigt werden, daß die Zahl der von einem Korn absorbierten Quanten nicht allein für die Entstehung eines Entwicklungskeimes entscheidend sein kann, sondern daß auch die Anordnung der Absorptionsstellen im Korn

Tabelle 1.

$\bar{n} = 1$			$\bar{n} = 10$			$\bar{n} = 100$		
	$\mathfrak{W}(n)$			$\mathfrak{W}(n)$			$\mathfrak{W}(n)$	
n	Bose-Einstein-Statistik	Boltzmann-Statistik	n	Bose-Einstein-Statistik	Boltzmann-Statistik	n	Bose-Einstein-Statistik	Boltzmann-Statistik
0	0,500	0,368	0	0,0909	0,0000	0	0,009 90	0,000 00
1	0,250	0,368	2	0,0750	0,0010	20	0,008 11	0,000 00
2	0,125	0,184	4	0,0625	0,0200	40	0,006 66	0,000 00
3	0,063	0,062	6	0,0512	0,0630	60	0,005 45	0,000 00
4	0,031	0,015	8	0,0420	0,1125	80	0,004 47	0,004 27
5	0,016	0,003	10	0,0348	0,1250	90	0,004 06	0,025 0
6	0,008	0,000	12	0,0288	0,0946	100	0,003 67	0,039 9
7	0,004	0,000	14	0,0238	0,0452	110	0,003 32	0,023 5
8	0,002	0,000	16	0,0197	0,0160	120	0,003 01	0,005 57
9	0,001	0,000	18	0,0163	0,0048	140	0,002 46	0,000 03
			20	0,0135	0,0017	160	0,002 02	0,000 00

[1]) Die Gleichungen für die Wahrscheinlichkeit $\mathfrak{W}(n)$, daß auf eine bestimmte Zelle n Gegenstände entfallen, in der Boltzmannschen Statistik

$$\mathfrak{W}(n) = \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}},$$

und in der Bose-Einsteinschen Statistik

$$\mathfrak{W}(n) = \frac{1}{\bar{n}+1}\left(\frac{n}{\bar{n}+1}\right)^n,$$

gehen bei kleinem $\bar{n}$ durch Vernachlässigung der Glieder zweiter und höherer Ordnung in die Formeln der Fermi-Diracschen Statistik über:

$$\mathfrak{W}(0) = 1 - \bar{n}, \quad \mathfrak{W}(1) = \bar{n}.$$

[2]) R. Fürth in Geiger-Scheels Handb. d. Phys. IV, 289.

maßgebend sein muß. Die Streuung von Boltzmannschen Verteilungen, wie einige in Tabelle 1 im Vergleich mit Bose-Einsteinschen Verteilungen gleicher Dichte angeführt sind, nimmt nämlich mit wachsender Dichte rasch ab[1]). Daher absorbieren bei stärkeren Belichtungen (über 100 Quanten pro Korn) alle Körner ungefähr gleich viel Quanten; trotzdem wird aber auch in solchen Fällen nur ein bestimmter Bruchteil (bei $\bar{Q} = 100$ meist ungefähr die Hälfte) der Körner entwickelbar.

So fand Meidinger[2]) bei einer Absorption von durchschnittlich 10 Quanten pro Korn ungefähr 9 % entwickelbarer Körner. Wie sich mit Hilfe von Tabelle 1 leicht ergibt, entspricht dieser Prozentsatz der Menge der Körner, die bei $\bar{Q} = 10$ mindestens 14 Quanten absorbieren. Daraus könnte man schließen, daß die Körner der betreffenden Emulsion durch Absorption von mindestens 14 Quanten entwickelbar werden. Bei einer Belichtung von $\bar{Q} = 100$ Quanten pro Korn, bei welcher 97 % der Körner mehr als 80 Quanten absorbieren, fand Meidinger aber nur eine Ausbeute von 55 % entwickelbarer Körner.

Will man also nicht voraussetzen, daß die untersuchte Emulsion aus Körnern ganz verschiedener Empfindlichkeit bestand, was gerade in diesem Falle sehr unwahrscheinlich ist[3]), so wird man zu der Annahme geführt, daß die Entwickelbarkeit eines Kornes auch von der Wahrscheinlichkeit abhängt, daß die Absorptionsstellen in einer zur Ausbildung eines Entwicklungskeimes günstigen Anordnung über das Korn verteilt sind. Diese Wahrscheinlichkeit $W(Q)$ wurde schon a. a. O. berechnet, und zwar unter Zuhilfenahme der Arbeitshypothese, daß ein Halogensilberkorn aus Z Zellen besteht, deren Größe der durchschnittlichen Beweglichkeit der photolytisch gebildeten Elektronen entspricht, und daß alle innerhalb einer solchen Zelle absorbierten Lichtquanten zum Aufbau eines einzigen Aggregates von Silberatomen beitragen. Weiter wurde angenommen, daß ein Korn entwickelbar wird, wenn in einer Oberflächenzelle (die allenfalls einen Reifungskeim enthält) soviel Quanten absorbiert werden, als Silberatome zur Bildung eines Entwicklungskeimes erforderlich sind. Diese Materialkonstante wurde mit n bezeichnet; ihre Werte dürften bei empfindlichen Emulsionen zwischen 1 und 4 liegen. Als weiterer Parameter wurde k,

---

[1]) Das mittlere relative Schwankungsquadrat der Besetzungszahl einer Zelle ist nach R. Fürth (ZS. f. Phys. **48**, 323, 1928) in der Boltzmannschen Statistik gleich $1/\bar{n}$, in der Bose-Einsteinschen Statistik gleich $1 + 1/\bar{n}$. — [2]) W. Meidinger, ZS. f. phys. Chem. **114**, 89, 1925. — [3]) Vgl. G. Ungar, a. a. O., S. 529, Anm. 2.

die Anzahl der Reifungskeime pro Korn eingeführt. Für $W(Q)$ ergaben sich unter den obigen Voraussetzungen die Gleichungen

$$W_1^{(n)}(Z,Q) = \frac{\binom{Q}{n}}{\binom{Z+Q-1}{n}}, \quad W_k^{(n)} = 1 - (1 - W_1^{(n)})^k. \tag{5}$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein bestimmtes Korn bei einer Durchschnittsabsorption $\bar{Q}$ entwickelbar wird, erhält man dann, indem man die durch Gleichung (4) dargestellte Wahrscheinlichkeit $\mathfrak{W}(Q)$, daß das Korn Q Quanten absorbiert, mit der Wahrscheinlichkeit $W(Q)$ multipliziert, daß die Absorption von Q Quanten zur Bildung eines Entwicklungskeimes führt, und indem man schließlich dieses Produkt von $Q = 0$ bis $Q = \infty$ summiert. Die Ausbeute an entwickelbaren Körnern ist also

$$x = \sum_{Q=0}^{\infty} \mathfrak{W}(Q) \cdot W(Q). \tag{6}$$

Da $\mathfrak{W}(Q)$ in bezug auf $\bar{Q}$ annähernd symmetrisch ist, kann man

$$\mathfrak{W}(\bar{Q} + q) = \mathfrak{W}(\bar{Q} - q)$$

setzen. Für die verhältnismäßig kleinen Intervalle, um die es sich bei größeren Werten von $\bar{Q}$ handelt, gilt auch mit guter Annäherung

$$W(\bar{Q} + q) + W(\bar{Q} - q) = 2\,W(\bar{Q}).$$

Daher ist der Mittelwert des Produktes $\mathfrak{W}(Q) \cdot W(Q)$ annähernd gleich dem Produkt der Mittelwerte $1 \times W(\bar{Q})$ und man begeht bei stärkeren Belichtungen nur einen geringen Fehler, wenn man Gleichung (6) durch die Beziehung

$$x = W(\bar{Q}) \tag{7}$$

ersetzt.

Bei schwachen Belichtungen sind die Schwankungen der Grobverteilung der absorbierten Quanten beträchtlich[1]) und die Verwendung der Annäherungsgleichung (7) führt in diesem Falle zu merklichen Fehlern. Insbesondere würde dieser Formel ein scharfer Schwellenwert der Schwärzung im Punkt $\bar{Q} = n$ entsprechen, wo auf ein ganzes Korn im Durchschnitt nur die Mindestanzahl von Quanten entfällt, deren Absorption in einer einzigen Zelle zur Entstehung eines Entwicklungskeimes führt, denn nach

[1]) Vgl. z. B. in Tabelle 1 die Boltzmannsche Verteilung für $\bar{n} = 1$.

Gleichung (5) wird $W(Q) = 0$ für $Q < n$. Gleichung (6) dagegen liefert in Übereinstimmung mit dem Experiment ein allmähliches Anschmiegen der Schwärzungskurve an die Abszissenachse, denn auch für $Q < n$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß auf ein willkürlich herausgegriffenes Korn n oder mehr Quanten entfallen, größer als Null; die Wahrscheinlichkeit, daß alle diese Quanten in eine Zelle fallen, so daß ein Entwicklungskeim entsteht, ist ebenfalls zwar klein, aber von Null verschieden.

Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung für die mathematische Darstellung von Schwärzungskurven ist die Möglichkeit, die Ausbeute an entwickelbaren Körnern auch im Gebiet schwächster Belichtungen genau zu berechnen. Die folgende Tabelle 2 zeigt die genauen — nach Gleichung (6) berechneten — sowie die angenäherten — mit Hilfe von Gleichung (7) bestimmten — Werte von x für eine Einkornschicht mit den Materialkonstanten $n = 2$, $Z = 25$, $k = 1$.

Tabelle 2

Im Durchschnitt pro Korn absorbierte Quantenmenge	Ausbeute an entwickelbaren Körnern	
	Die Grobverteilung der Quanten auf die verschiedenen Körner	
	wird vernachlässigt	wird nicht vernachlässigt
1	0	0,0014
2	0,0031	0,0052
5	0,0247	0,0260
10	0,080	0,076
100	0,648	0,642
1000	0,955	0,955

Die genauen Werte weichen von den angenäherten nur bei Belichtungen von weniger als 5 Quanten pro Korn merklich ab. Man wird im allgemeinen keinen wesentlichen Fehler begehen, wenn man so rechnet, als ob jedes Korn tatsächlich gleichviel Quanten absorbieren würde. Nur bei schwachen Belichtungen, wenn auf ein Korn im Durchschnitt nicht mehr Quanten entfallen als Silberatome zum Aufbau eines Reifungskeimes notwendig sind, muß man die statistische Verteilung der absorbierten Quanten auf die verschiedenen Körner berücksichtigen, wobei diese Verteilung durch die Poissonsche Gleichung darzustellen ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. E. Lohr auch an dieser Stelle den aufrichtigsten Dank für sein förderndes Interesse auszusprechen.

Brünn, Physikal. Inst. d. Deutschen Techn. Hochschule, Februar 1936.

Normaler Leitungsstrom und Rückstandserscheinungen von festem, durch γ-Strahlung beeinflußtem Paraffin.

Von **F. Seidl** in Wien.

(Nach Versuchen in Gemeinschaft mit **R. Bsteh.**)

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Februar 1936.)

Es konnte eine Erhöhung der Stromwerte für den Gesamtstrom, bestehend aus anomalem Aufladestrom und normalem Leitungsstrom, sowie eine Einwirkung auf die Rückstandserscheinungen durch γ-Strahlung festgestellt werden. Der spezifische Widerstand für Paraffin vom Schmelzpunkt 52° bis 53° C beträgt $3{,}3 \cdot 10^{18}$ Ohm cm.

Einleitung. Die nicht übereinstimmenden Resultate, welche Neumann[1]) und ich[2]), einerseits für die Bestimmung des spezifischen Widerstandes von festem Paraffin, andererseits für die Beeinflussung der Leitfähigkeit desselben durch γ-Strahlung erhielten, veranlaßten mich, derartige Untersuchungen neuerdings aufzunehmen. Es fügt sich gut, daß Scislowski[3]) die Anfangsströme in dünnen Paraffinschichten untersucht hat, so daß die hier mitgeteilte Arbeit über den normalen Leitungsstrom und die Rückstandserscheinungen und jene von Scislowski (l. c.) sich ergänzen. Die in der Literatur angegebenen Werte für den spezifischen Widerstand von reinstem Paraffin variieren von $1 \cdot 10^{16}$ bis $3{,}1 10^{18}$ Ohm · cm Braun[4]), Neumann (l. c.) und Scislowski (l. c.) geben als Größenordnung 10^{18} Ohm · cm an, Curtis[5]) und Thornton[6]) 10^{16} Ohm cm. In dieser Größenordnung lag auch der von mir bestimmte Wert (l. c.). Es hat sich auf Grund der in Gemeinschaft mit Bsteh ausgeführten Messungen erwiesen, daß man zu solchen, für Paraffin verhältnismäßig niedrigen Widerstandswerten kommt, wenn man die Untersuchungen nicht im Hochvakuum und ohne jede vorherige elektrische Reinigung vornimmt. Neumann (l. c.) erhielt bei Bestrahlung des Paraffins keine Leitfähigkeitserhöhung. Vermutlich war das von ihm verwendete Radiumpräparat von 1 mg nicht ausreichend. Bemerkt sei noch, daß er bei Schwefel wohl eine Leitfähigkeitszunahme durch die Bestrahlung feststellen konnte, daß aber die Rückstandserscheinungen sich fast unbeeinflußt zeigten. Dies führte zur Annahme, daß Leitung und Rückstandsbildung getrennte, von-

[1]) H. Neumann, ZS. f. Phys. **45**, 717, 1927. — [2]) F. Seidl, ebenda **73**, 45, 1931. — [3]) W. Scislowski, Acta Physica Polonica **4**, Heft 1/2, 1935. — [4]) F. Braun, Wied. Ann. **31**, 855, 1887. — [5]) H. L. Curtis, Bull. Bur. of Stand. **11**, 361, 1914. — [6]) W. N. Thornton, Phil. Mag. **19**, 403, 1910.

einander unabhängig verlaufende Vorgänge sind. Bei meinen letzten Untersuchungen an Paraffin (l. c.) konnte die Einwirkung von γ-Strahlen festgestellt werden. Das hierzu verwendete Radiumpräparat betrug 31 mg. Die Messungen erfolgten mit einem Quadrantenelektrometer und nicht im Hochvakuum. Die Präparate wurden keiner elektrischen Reinigung unterzogen. Die neuerdings angestellten Untersuchungen wurden im Hochvakuum vorgenommen, die Präparate elektrisch gereinigt, und die Messungen mit einem hochempfindlichen Duantenelektrometer nach Hoffmann und Pforte[1]) ausgeführt. Für die Bestrahlungen wurde ein Radiumpräparat von etwa 70 mg Radium verwendet. Zunächst sollte vor der Bestrahlung der spezifische Widerstand festgestellt werden, und zwar an Präparaten, die in einer zweckmäßig konstruierten Schmelzvorrichtung hergestellt wurden. Nach beendeter Bestrahlung, die außerhalb des Leitfähigkeitsgefäßes vorgenommen worden war, konnte die durch sie veränderte Dauerleitfähigkeit gemessen werden. Mit Rücksicht auf die Stärke des zur Verfügung gestandenen Radiumpräparates schien auch eine Prüfung der Rückstandserscheinungen auf eine Beeinflussung durch die Bestrahlung wertvoll.

Herstellung der Präparate. Reinstes Paraffin vom Schmelzpunkt 52 bis 53° C wurde in einer kleinen Apparatur (siehe Fig. 1) zum Schmelzen gebracht, die eine exakte Einstellung der Elektrodendistanz vermittelst einer Mikrometerschraube ermöglichte. Die Zentrierung der Elektroden geschah durch einen Kreuzschlitten, die Parallelität wurde mit den Stellschrauben s erreicht. Die ganze Apparatur ist mit Ausnahme der einschraubbaren Al-Elektroden aus Messing hergestellt. Alle Bestandteile, die mit dem Paraffin in Berührung kamen, wurden vor jedem neuerlichen Gebrauch mit Benzol und Alkohol gereinigt. Kleine Teilchen Paraffin wurden mit einem Glasspachtel in das Al-Schälchen, das gleichzeitig den Erdungsring des Präparates darstellt, gebracht. Die Schmelzung erfolgte im Vakuum.

Nach vollständiger Verflüssigung des Paraffins blieb die Heizung noch 20 bis 30 Minuten eingeschaltet, um eventuell noch in der Schmelze vorhandene Luft austreten zu lassen. Zu starke und zu lange Wärmezufuhr wurde vorsichtshalber mit Rücksicht auf mögliche oxydierende Einflüsse auf das Paraffin vermieden, obwohl es sich im Niedervakuum befand. Der Schmelzapparat blieb während des Erstarrungsprozesses im Vakuum und erst knapp vor Einbringung des Präparates in das Leitfähigkeitsgefäß wurde er aus dem Rezipienten herausgenommen. Aus der Fig. 1 ist zu er-

[1]) K. Engel u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **32**, 81—84, 1931.

kennen, daß die Befestigung der Elektroden durch Schrauben ausgeführt und so getroffen worden war, daß jedwede mechanische Beanspruchung des Präparates, die eine Beschädigung desselben verursacht hätte, ausgeschaltet ist. Zwischen der unteren Al-Elektrode und dem Schälchen, das als Erdungsring diente, mußte ein Kreisring als Isolierspalt ausgespart werden. Das Paraffin würde somit an dieser Stelle das Messing berühren. Dies konnte aber durch ein Glimmerplättchen als Zwischenlage vermieden werden. Hierzu dient nur reinster Glimmer. Nach jeder Serie von Messungen, die an dem Präparat angestellt wurden, geschah eine genaue Überprüfung desselben. Es konnte immer nach dem Abreißen der unteren Elektrode ein sattes Aufsitzen beider Elektroden sowie das Fehlen von Luftblasen festgestellt werden. Das Glimmerplättchen haftete nur schwach an dem mit Paraffin ausgefüllten Isolierspalt und konnte immer mühelos abgehoben werden, sobald das Präparat aus der Schmelzvorrichtung entfernt worden war. Trotz der vorhandenen Mikrometereinstellung für die Elektrodendistanz wurde das Verhältnis von Dicke und Querschnitt des Präparates durch Kapazitätsmessungen ermittelt. Die Heizung besorgt die Spule *H*.

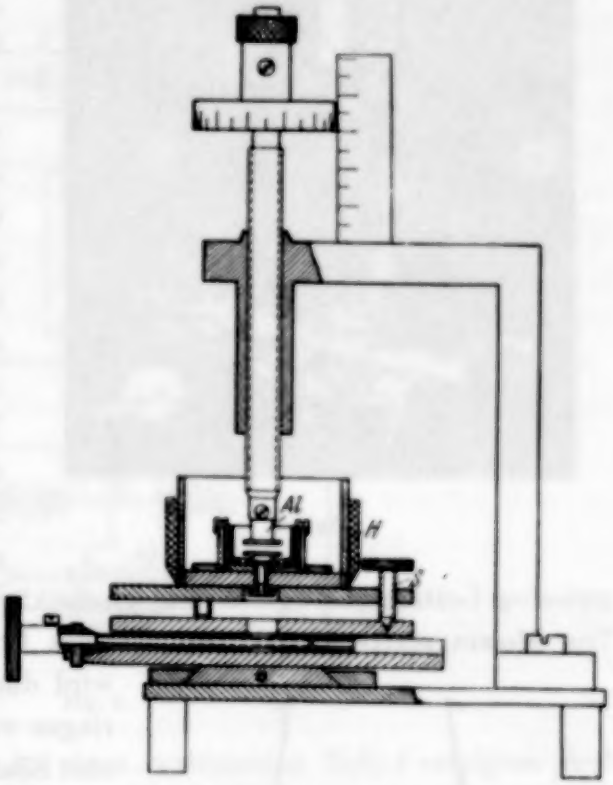


Fig. 1a.

Versuchsanordnung und Meßmethode. Wie bereits einleitend erwähnt, wurden die Strommessungen mit einem Duantenelektrometer nach Hoffmann und Pforte ausgeführt. Da mit zunehmender Duantenspannung die Inhomogenität und Asymmetrie der Skale zunehmen und außerdem die Einstellung des Ausschlages immer langsamer erfolgte, wurde unter Berücksichtigung dieser Umstände eine Duantenspannung von 38,4 Volt gewählt[1]). Die damit erzielte Empfindlichkeit war ausreichend. Sie betrug

[1]) R. Bsteh, Dissertation aus dem I. Phys. Inst. d. Universität Wien 1935.

je nach der Kapazität des gerade zur Messung verwendeten Paraffinpräparates 1,3 bis $1{,}6 \cdot 10^{-14}$ Coulomb pro Skalenteil. Die Ablesungen erfolgten immer im linearen Teil der Eichkurve, wo der Ausschlag proportional der zugeführten Ladung ist. In Fig. 2 ist das verwendete Leitfähigkeitsgefäß skizziert.

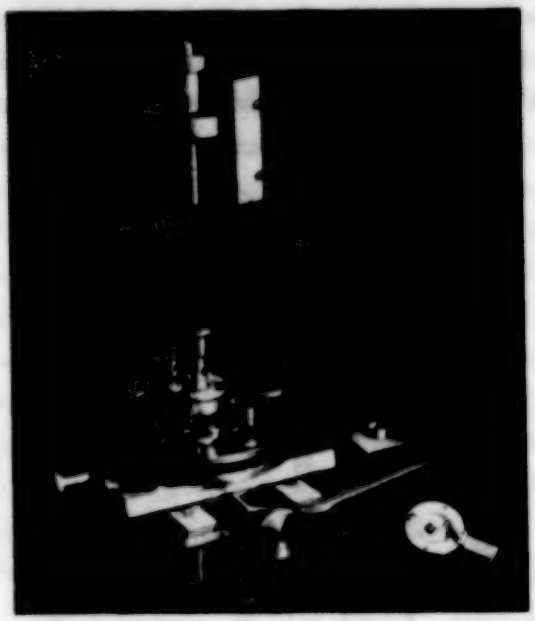


Fig. 1 b.

Es besteht aus einem unten abgeschlossenen Messingzylinder, der zwei diametrale Öffnungen zur Durchführung der bernsteinisolierten Elektroden hat, welche rechtwinklig abgebogen sind und durch einen flexiblen Draht mit den Präparatelektroden in Verbindung stehen. In den oberen Zylinderteil ist ein Glasrohr mit Schliff, das die Verbindung zwischen Leitfähigkeitsgefäß und Hochvakuumleitung herstellt, eingepaßt. Die Messingplatte M hat einerseits das Präparat zu tragen, andererseits wird durch sie die Erdung des Schutzringes vorgenommen, da an denselben eine Klammer K geschraubt ist, die auf der Platte M aufsitzt. Durch die Klemme h wird das ganze Gefäß und damit auch M geerdet. Die gesamte Anordnung zeigt Fig. 3.

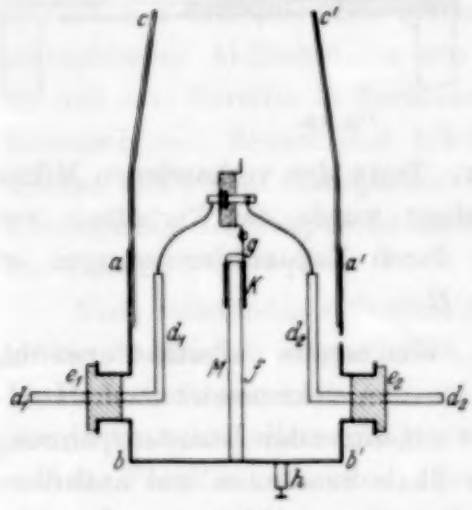


Fig. 2.

Ich halte es für überflüssig, die Schaltung näher zu besprechen, da ja schon zahlreiche Arbeiten, in denen ein Hoffmann-Elektrometer Verwendung fand, vorliegen.

Der Elektrometergang und die Isolation wurden vor Beginn jeder Messung bei angeschlossenem Leitfähigkeitsgefäß und Präparat überprüft. Dabei war eine Fadenwanderung von einem Skalenteil pro Minute zu beobachten, die einem Strom von höchstens $2{,}7 \cdot 10^{-16}$ Amp. entspricht. Mit

Hilfe des Influenzierungsringes J wurde die Ladungseichung vorgenommen, da die Elektrometerkapazität von Ausschlag und Hilfsspannung abhängig ist. Das Leitfähigkeitsgefäß war hochvakuumdicht, so daß die Messungen bei Röntgenvakuum ausgeführt werden konnten und sich die Anwendung eines Trockenmittels innerhalb des Leitfähigkeitsgefäßes erübrigte. Die

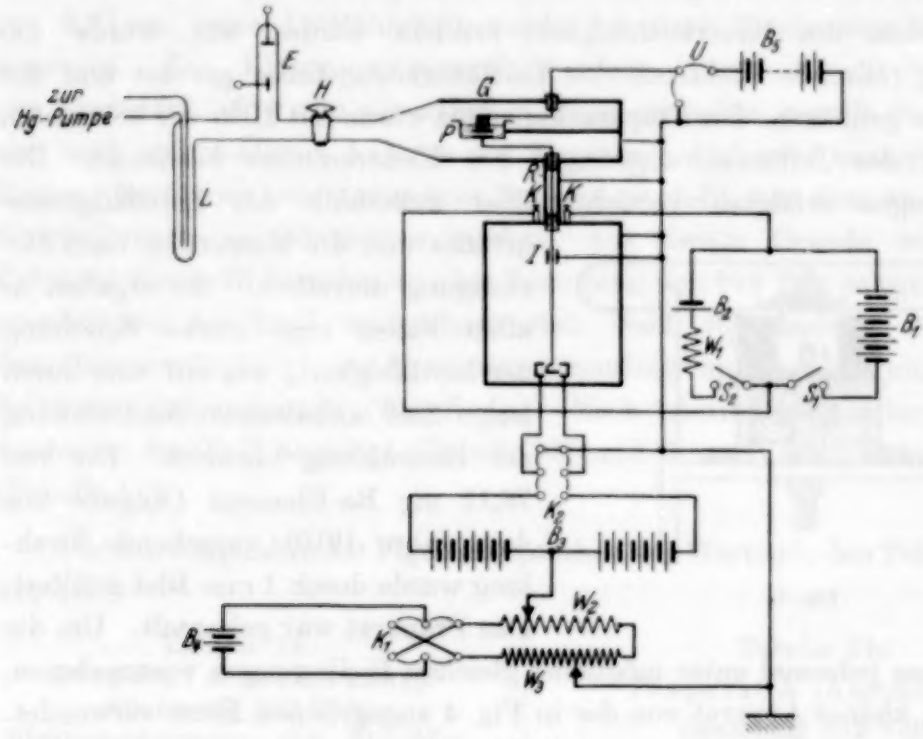


Fig. 3.

Stromstärke wurde durch die in einer bestimmten Zeit t erfolgten Aufladung Q des Elektrometers gemessen. Mit Rücksicht auf die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wäre es naheliegend, die Messungen in einem Thermostaten vorzunehmen. Dabei hätten die Zuleitungen zum Elektrometer um sehr viel länger sein müssen, was eine Kapazitätsvergrößerung zur Folge gehabt hätte. Um dies zu vermeiden, wurde das Verbindungsstück zwischen Leitfähigkeitsgefäß und Elektrometer ganz kurz gehalten. Es war möglich, die Zimmertemperatur bis auf Schwankungen von Zehntelgraden konstant zu erhalten.

Hierzu sei bemerkt, daß Bialobjeski[1]) geringe Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Paraffin in dem Temperaturintervall von 20 bis 60° C angibt. Die letzten diesbezüglichen Angaben stammen von Scislowski (l. c.). Er untersuchte die Temperaturabhängigkeit der Anfangs-

[1]) T. Bialobjeski, C. R. **149**, 120, 1909; **149**, 279, 1909; Le Radium **7**, 48, 76, 1910.

ströme in dünnen Paraffinschichten ($d = 0{,}22$ mm) bei 0, 21, 30 und 40° C. Dabei hatte die Änderung der Temperatur von 21° C bis auf 40° C keinen Einfluß auf den Anfangsstrom. Hingegen war ein deutlicher Einfluß auf den späteren Stromverlauf festzustellen. Die von uns ausgeführten Messungen wurden in den Temperaturintervallen von 23 bis 27° C vorgenommen.

Nachdem die Dauerleitfähigkeit erreicht worden war, wurde die Spannung führende Elektrode des Leitfähigkeitsgefäßes geerdet und der Rückstrom gemessen. Die Präparatkapazität wurde mit Hilfe der bekannten Kapazität des Influenzierungsringes des Elektrometers bestimmt. Die Bestrahlungen erfolgten vorsichtshalber außerhalb des Leitfähigkeitsgefäßes und die Messungen nach Beendigung derselben. Sie ergaben in allen Fällen eine starke Erhöhung der Leitfähigkeit, was auf eine durch lange Zeit anhaltende Nachwirkung der Bestrahlung hinweist. Die von 76,11 mg Ra-Element (Angabe aus dem Jahre 1910) ausgehende Strahlung wurde durch 1 mm Blei gefiltert. Das Präparat war gekapselt. Um die Bestrahlung jedesmal unter möglichst gleichen Bedingungen vorzunehmen, wurde ein kleiner Apparat von der in Fig. 4 angegebenen Form verwendet.

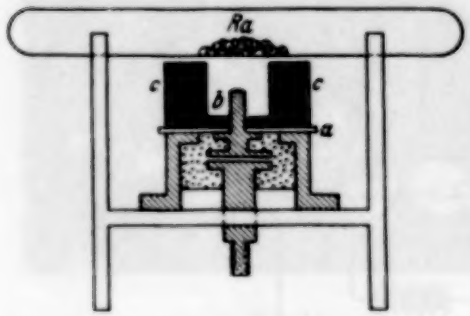


Fig. 4.

Auf dem Isolierspalt des Präparates ruht zum Schutze desselben vor Verunreinigung ein 0,7 mm dickes Glasscheibchen a. Darüber befindet sich ein Bleistück c, das mit 1 mm Schichtdicke die Al-Elektrode und mit 10 mm Schichtdicke den Isolierspalt überdeckt. Dadurch sollte derselbe wenigstens teilweise von γ-Strahlung geschützt werden. Nach Einbringen des bestrahlten Paraffinpräparates in das Leitfähigkeitsgefäß ergab die Überprüfung des Elektrometerganges und der Isolation nur eine geringfügige Verschlechterung. Dies beweist, daß eine Elektrisierung durch sekundäre β-Strahlung sich nur unbedeutend auswirkte.

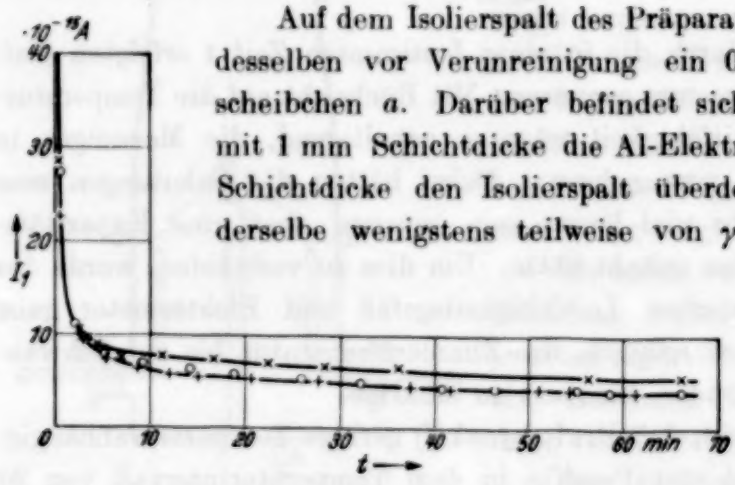


Fig. 5.

Schließlich sei noch mitgeteilt, daß bei allen Präparaten der Elektrodendurchmesser 10 mm und die mittels der Mikrometerschraube der Einstellvorrichtung des Schmelzapparates eingestellte Elektrodendistanz 0,5 mm betrug.

Meßergebnisse. Das zunächst verwendete Präparat hatte eine Kapazität von 2,87 cm, seine Leitfähigkeit wurde bei einer Temperatur von 23° C gemessen. Die Elektrometerempfindlichkeit betrug $1{,}3 \cdot 10^{-14}$ Coulomb pro Skalenteil. Vor der eigentlichen Messung sollte geprüft werden, ob sich nach mehrmaligem Anlegen der Spannung, und zwar immer während längerer Zeitdauer, ein stationärer Zustand einstellt, von dem an die Leitfähigkeitswerte reproduzierbar werden. Aus diesem Grunde wurde das Präparat durch 23 Stunden an eine Spannung von 312 Volt gelegt, hernach geerdet und der Rückstrom abgewartet. Nach vollständigem Abklingen desselben wurde die gleiche Spannung neuerdings angelegt und eine Strom-Zeitkurve aufgenommen (Tabelle 1a). Nach abermaliger Erdung wurde wiederum das Feld angelegt (Tabelle 1b) und dieses Verfahren wiederholt (Tabelle 1c).

Die Kurvenpunkte der Fig. 5 entsprechen den Werten in den Tabellen 1a, 1b, 1c.

Tabelle 1a.
Präparat A (Aufladung).
Spannung 312 Volt.
Elektrometergang: 0,4 Skt./Min. $= 0{,}9 \cdot 10^{-16}$ Amp. (im Sinne einer positiven Aufladung).

Zeit t nach Anlegen der Spannung	J_t
22 Sek.	28,5
2 Min. 31 „	10,6
4 „ 24 „	8,8
6 „ 49 „	7,5
11 „ 13 „	7,7
16 „ 30 „	7,3
22 „ 21 „	7,0
28 „ 13 „	6,5
36 „ 17 „	6,5
56 „ 24 „	5,6
65 „ 57 „	5,5
76 „ 52 „	5,2
87 „ 2 „	5,3
90 „ 25 „	5,3
113 „ 5 „	4,5
2 Std. 15 „ 39 „	5,2
2 „ 27 „ 21 „	5,0

Tabelle 1b.
Präparat A (Aufladung).
Spannung 312 Volt.
Elektrometergang: 0,4 Skt./Min. $= 0{,}9 \cdot 10^{-16}$ Amp. (positiv).

Zeit t nach Anlegen der Spannung	J_t
28 Sek.	27,2
2 Min. 21 „	10,9
4 „ 55 „	7,9
9 „ 2 „	6,7
14 „ 12 „	6,2
18 „ 43 „	5,7
25 „ 49 „	5,2
32 „ 11 „	4,7
40 „ 55 „	4,3
46 „ 24 „	4,3
55 „ 2 „	4,3
58 „ 48 „	4,0
66 „ 1 „	4,1
92 „ 16 „	4,1

Tabelle 1c: Präparat A (Aufladung). Spannung 312 Volt. Elektrometergang: 0,6 Skt./Min. = $1{,}3 \cdot 10^{-16}$ Amp. (positiv).

Zeit t nach Anlegen der Spannung	J_1	Zeit t nach Anlegen der Spannung	J_1
27 Sek.	22,5	27 Min. 28 Sek.	5,0
2 Min. 43 „	9,4	37 „ 24 „	4,4
5 „ 8 „	7,2	41 „ 44 „	4,2
8 „ 29 „	6,3	50 „ 58 „	4,2
11 „ 57 „	5,7	54 „ 10 „	4,0
14 „ 58 „	5,4	61 „ 23 „	4,0
20 „ 24 „	5,3		

Die Punkte der Tabelle 1b und 1c fallen zusammen. Die Bestrahlungsdauer war 66 Stunden. Tabelle 2 enthält die Werte des Gesamtstromes J_1' in 10^{-15} Amp. 4 Stunden nach der Bestrahlung konnte noch eine Erhöhung der (Momentan-)Leitfähigkeit um mehr als eine Zehnerpotenz festgestellt werden. Die mit $'$ versehenen J beziehen sich auf Stromwerte nach der Bestrahlung.

Tabelle 2. Präparat A nach der Bestrahlung (Aufladung). Spannung 312 Volt.

Zeit t nach Anlegen der Spannung	J_1'	Zeit t nach Anlegen der Spannung	J_1'
2 Sek.	1014	22 Min. 26 Sek.	154
1 Min. 33 „	394	28 „ 50 „	150
2 „ 24 „	374	31 „ 55 „	137
3 „ 28 „	325	42 „ 50 „	137
6 „ 40 „	323	49 „ 29 „	154
8 „ 4 „	296	53 „ 15 „	142
10 „ 33 „	254	63 „ 49 „	108
12 „ 43 „	237	76 „ 37 „	84,5
13 „ 59 „	209	99 „ 39 „	84,5
15 „ 36 „	209	2 Std. 16 „ 44 „	78,9
18 „ 27 „	187		

Bei den weiteren Untersuchungen wurde die Bestrahlungsdauer variiert. Es sei gleich hier erwähnt, daß alle Präparate vor ihrer Ausmessung „elektrisch gereinigt“ wurden. Präparat B wurde bei 23° C gemessen. Seine Kapazität betrug 2,81 cm, die Empfindlichkeit des Elektrometers (bei angeschlossenem Präparat) $1{,}3 \cdot 10^{-14}$ Coulomb pro Skalenteil und der Elektrometergang 0,5 Skt. pro Minute, d. i. $= 1{,}1 \cdot 10^{-18}$ Amp. im Sinne einer negativen Aufladung. Die Messung wurde mit 205 Volt Spannung ausgeführt. Nach $49^1/_2$ Stunden stellte sich die Dauerleitfähigkeit ein. Der spezifische Widerstand wurde zu $3{,}3 \cdot 10^{18}$ Ohm cm berechnet.

Fig. 6 zeigt, daß die Formel von Kohlrausch $y = B \cdot t^{-n}$ für ein mittleres Zeitintervall sowohl für den anomalen Aufladestrom (×) als auch für den anomalen Entladestrom (+) annähernd gilt. Auf das Präparat wirkte durch 48 Stunden die Bestrahlung ein und 4 Stunden nach Beendigung derselben wurden 205 Volt angelegt. In den Tabellen ist wiederum die Bezeichnung $J_1(t)$ für die Stromwerte vor der Bestrahlung, J_1' für dieselben nach der Bestrahlung gewählt worden. Letztere wurden um das 20 bis 40fache erhöht. Da zufolge des gemessenen Elektrometergangs festzustellen war, daß keine Elektrisierung durch β-Strahlung vorliegen kann, mußte die bedeutende Erhöhung der Stromwerte einer Ionisation zugeschrieben werden.

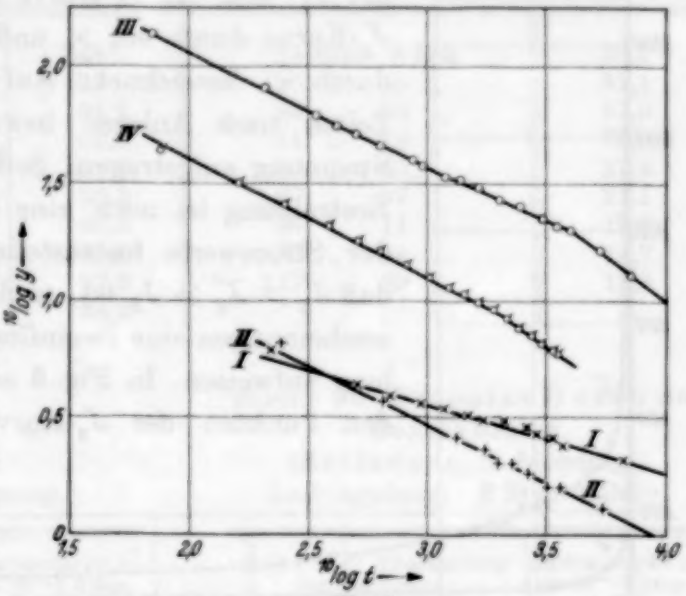


Fig. 6.

Tabelle 3a.
Präparat B vor der Bestrahlung (Aufladung).

Zeit t nach Anlegen der Spannung	$J_1 = a + y_1$	y_1
44 Sek.	157,5	156,4
27 „	20,6	19,5
3 Min. 41 „	7,1	6,0
8 „ 25 „	5,5	4,4
11 „ 31 „	5,0	3,9
15 „ 35 „	4,7	3,6
19 „ 39 „	4,6	3,5
24 „ 41 „	4,3	3,2
28 „ 37 „	4,2	3,1
34 „ 26 „	4,2	3,1
42 „ 52 „	4,0	2,9
48 „ 31 „	3,8	2,7
54 „ 41 „	3,7	2,6
60 „ 58 „	3,5	2,4
108 „ 18 „	3,2	2,1
25 Std.	1,5	0,4
49½ „	1,1	0,0
73½ „	1,1	0,0

Tabelle 3b.
Präparat B vor der Bestrahlung (Entladung).

Zeit t nach Abschalten der Spannung	$J_2 = y_\beta$
10,8 Sek.	81,3
34 „	20,9
3 Min. 59 „	6,6
10 „ 53 „	3,7
22 „ 8 „	2,6
28 „ 43 „	2,3
32 „ 48 „	2,0
36 „ 56 „	2,0
43 „ 40 „	1,8
52 „ 33 „	1,6
59 „ 39 „	1,6
88 „ 37 „	1,3

55 Stunden nach Aufhören der Bestrahlung wurde abermals die Spannung von 205 Volt angelegt. In Fig. 7 sind die Stromstärken in ihrer Abhängigkeit von der Zeit dargestellt; die Punkte der J_1- und der J_2-Kurve sind mit +, der J_1' und J_2'-Kurve durch ein × und der J_1''- und J_2''-Kurve durch ○ bezeichnet. Auf der Abszisse sind die Zeiten nach Anlegen bzw. nach Abschalten der Spannung aufgetragen. Selbst 55 Stunden nach der Bestrahlung ist noch eine 6- bis 9fache Erhöhung der Stromwerte festzustellen. Ferner sieht man, daß $J_2' > J_2'' > J_2$ ist, so daß auch die Rückstandserscheinungen eine Beeinflussung durch die Bestrahlung aufweisen. In Fig. 6 entspricht die Gerade III den Punkten der J_2'-Kurve und die Gerade IV den Punkten der J_2''-Kurve.

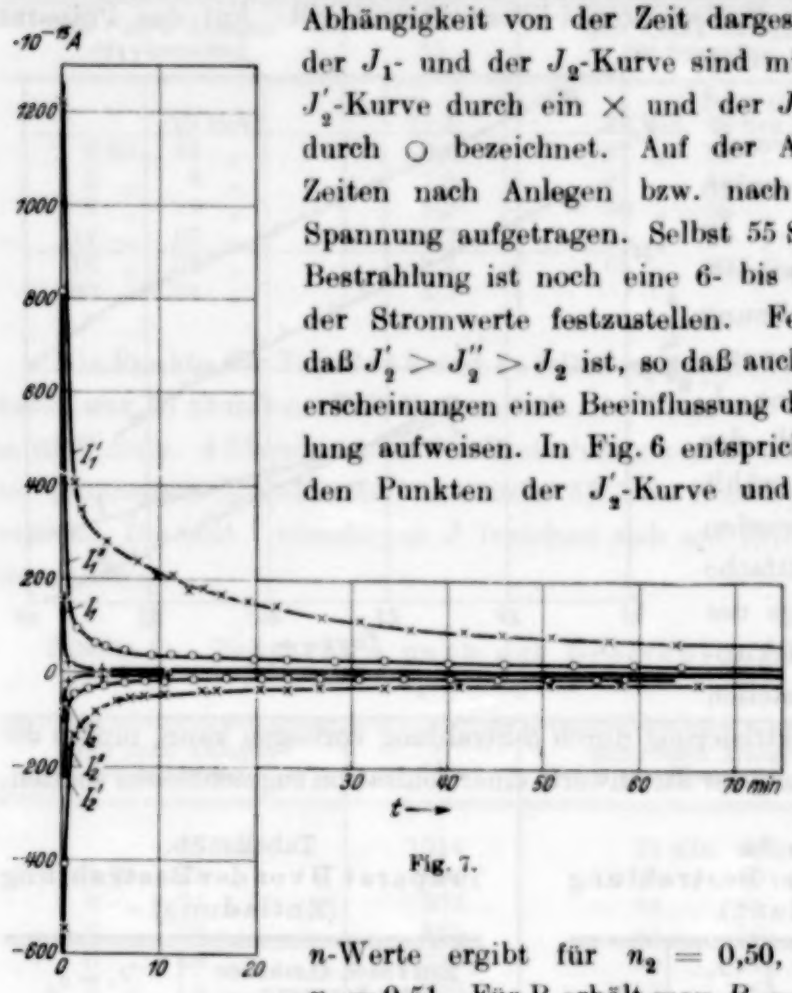


Fig. 7.

Es ist auffallend, daß die den Rückströmen entsprechenden Kurven II, III und IV nahezu parallel sind. Die Berechnung der n-Werte ergibt für $n_2 = 0{,}50$, $n_3 = 0{,}46$ und $n_4 = 0{,}51$. Für B erhält man $B_3 = 912{,}0 \cdot 10^{-15}$ Amp.

Tabelle 4a. Präparat B nach der Bestrahlung (Aufladung).

Zeit t nach Anlegen der Spannung	$J_1'(t)$	$J_1(t)$	$J_1' - J_1$	Zeit t nach Anlegen der Spannung	$J_1'(t)$	$J_1(t)$	$J_1' - J_1$
3 Sek.	1217			22 Min. 20 Sek.	144	4,4	140
1 Min. 10 „	406	11,6	394	27 „ 2 „	120	4,2	116
2 „ 5 „	348	9,2	339	30 „ 54 „	113	4,2	109
4 „ 48 „	281	6,5	274	36 „ 11 „	97,3	4,0	93,3
7 „ 48 „	240	5,6	234	41 „ 46 „	90,0	4,0	86,0
9 „ 50 „	212	5,2	207	45 „ 50 „	83,7	3,9	79,8
11 „ 27 „	212	5,0	207	51 „ 3 „	83,7	3,8	79,9
12 „ 58 „	180	4,8	175	56 „ 46 „	76,6	3,7	72,9
14 „ 24 „	180	4,7	175	63 „ 56 „	69,2	3,5	65,7
16 „ 29 „	171	4,6	166	68 „ 20 „	58,0	3,5	54,7
19 „ 10 „	157	4,5	152	2 Std. 42 „ 35 „	44,0		

Tabelle 4b. Präparat B nach der Bestrahlung (Entladung).
Ladungsdauer: 2 Std. 51 Min.

Zeit t nach Abschalten der Spannung	J_2'	Zeit t nach Abschalten der Spannung	J_2'
2 Sek.	546	23 Min. 8 Sek.	33,1
1 Min. 11 „	137	26 „ 48 „	31,1
3 „ 29 „	81,7	33 „ 28 „	27,0
5 „ 37 „	62,0	41 „ 19 „	25,0
6 „ 56 „	55,8	50 „ 40 „	22,4
8 „ 25 „	52,3	57 „ 57 „	21,1
10 „ 34 „	46,5	66 „ 11 „	19,8
14 „ 28 „	39,5	87 „ 34 „	16,7
16 „ 4 „	37,6	117 „ 29 „	12,9
20 „ 14 „	34,2		

Tabelle 5a.
Präparat B nach der Bestrahlung.
(Aufladung, 2. Messung.)

Zeit t nach Anlegen der Spannung	Stromstärke J_1'' in 10^{-15} Amp.
3 Sek.	811
1 Min. 30 „	94,8
3 „ 14 „	64,3
4 „ 37 „	55,4
6 „ 31 „	50,0
8 „ 56 „	42,3
11 „ 18 „	40,0
13 „ 34 „	38,6
16 „ 3 „	35,5
19 „ 42 „	31,9
23 „ 9 „	30,6
28 „ 17 „	29,3
33 „ 37 „	27,8
40 „ 3 „	25,9
45 „ 52 „	24,4
53 „ 10 „	22,9
59 „ 26 „	22,7
64 „ 42 „	22,2
78 „ 34 „	22,4
89 „ 42 „	21,8
115 „ 6 „	18,6
2 Std. 41 „ 38 „	18,3

Tabelle 5b. Präparat B nach der Bestrahlung.
(Entladung, 2. Messung.)
Ladungsdauer: 2 Std. 51 Min.

Zeit t nach Abschaltung der Spannung	Stromstärke J_2'' in 10^{-15} Amp.
4 Sek.	409
1 Min. 18 „	43,2
2 „ 43 „	32,2
4 „ 9 „	35,6
6 „ 29 „	21,1
8 „ 28 „	18,0
10 „ 37 „	16,4
13 „ 26 „	14,0
16 „ 53 „	12,5
20 „ 26 „	11,6
23 „ 31 „	10,7
27 „ 4 „	9,8
30 „ 49 „	9,2
35 „ 25 „	8,4
40 „ 17 „	7,6
45 „ 19 „	7,0
50 „ 34 „	6,5
55 „ 33 „	6,2
58 „ 24 „	6,0

und $B_4 = 416{,}9 \cdot 10^{-15}$ Amp. Nur noch bei Präparat D erhielt man das Resultat, daß $\log J_2'$ eine lineare Funktion von $\log t$ ist. Bei den übrigen Präparaten trat eine stärkere Streuung in Erscheinung. Der spezifische Widerstand von Präparat D berechnete sich zu $2{,}6 \cdot 10^{18}$ Ohm cm.

In Fig. 8 entsprechen die mit (○) aufgetragenen Kurvenpunkte dem Aufladungsstrom J_1' bzw. dem Entladungsstrom J_2' nach der Bestrahlung des Präparates D.

Die anderen Kurven stammen von den Messungen vor (+) und nach (×) der Bestrahlung des Präparates C her. Letzteres war durch 96 Stunden der Bestrahlung ausgesetzt, während Präparat D nur 18 Stunden lang bestrahlt worden ist, was wohl die verschiedene Lage der Bestrahlungskurven in Fig. 8 zur Folge hat.

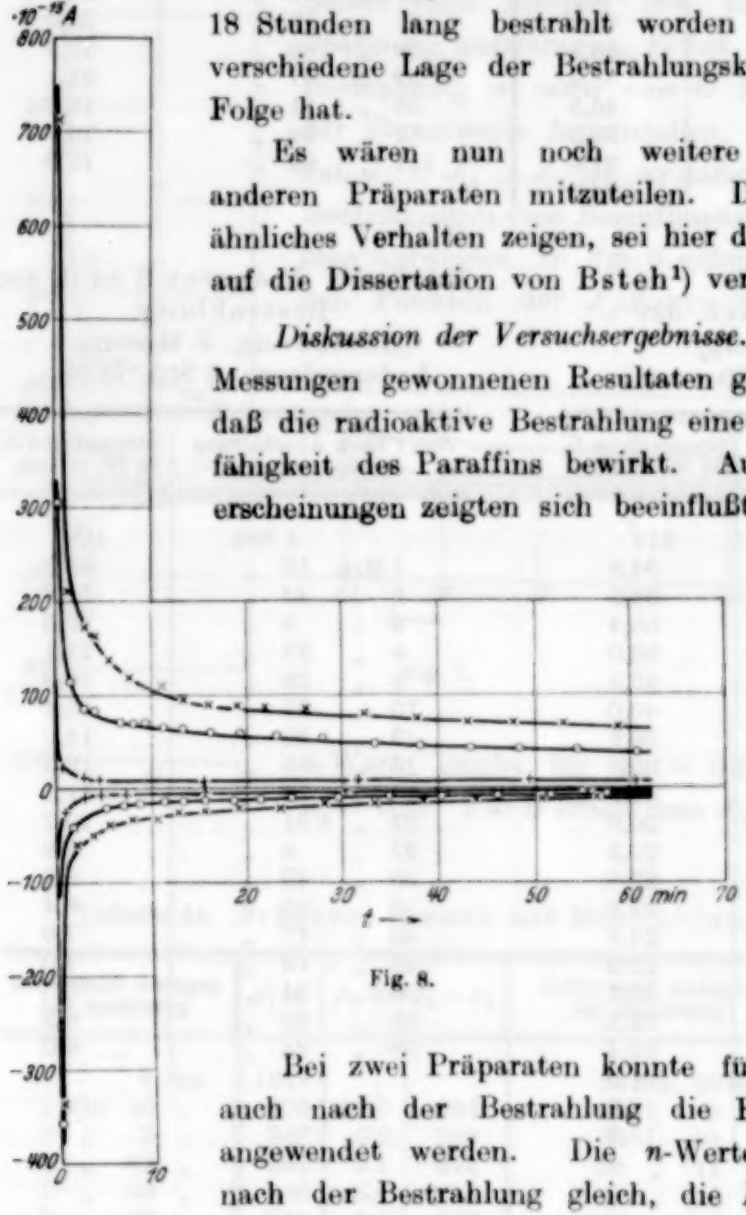


Fig. 8.

Es wären nun noch weitere Meßergebnisse an anderen Präparaten mitzuteilen. Da sie aber alle ein ähnliches Verhalten zeigen, sei hier davon abgesehen und auf die Dissertation von Bsteh[1]) verwiesen.

Diskussion der Versuchsergebnisse. Aus den durch die Messungen gewonnenen Resultaten geht deutlich hervor, daß die radioaktive Bestrahlung eine Erhöhung der Leitfähigkeit des Paraffins bewirkt. Auch die Rückstandserscheinungen zeigten sich beeinflußt, da die Werte für den Rückstrom nach der Bestrahlung viel höher liegen als vor derselben, obwohl die Ladungsdauer bei den Messungen nach der Bestrahlung viel kürzer gewählt worden war (siehe Kurven der Fig. 7 und 8).

Bei zwei Präparaten konnte für den Rückstrom J_2 auch nach der Bestrahlung die Formel $J_2' = B \cdot t^{-n}$ angewendet werden. Die n-Werte blieben vor und nach der Bestrahlung gleich, die B-Werte waren verschieden. Es ist daher anzunehmen, daß bei gleicher Ladungsdauer die Rückstandsladung durch die Bestrahlung zunimmt.

[1]) R. Bsteh, Dissertation aus dem I. Phys. Inst. der Universität Wien 1935.

Die Differenzkurve $J_1' - J_1$ bringt zum Ausdruck, daß durch die γ-Strahlung nicht bloß eine Erhöhung des Leitungsstromes J_1, sondern auch des anomalen Aufladestromes y_1 erfolgte, da sonst bei alleiniger Beeinflussung des Leitungsstromes eine Differenzkurve $J_1' - J_1$ als eine Gerade parallel zur Abszisse in Erscheinung treten müßte (Fig. 9).

Es sei hier ausdrücklich bemerkt, daß sämtliche Messungen 4 Stunden nach Beendigung der Bestrahlung stattfanden, so daß nach dieser Zeit ein Abklingen der Nachwirkung wohl nicht durch einen Kurvenverlauf wie in Fig. 9 angenommen werden kann. Die Bestrahlungszeiten der Meßpräparate, deren Verhalten nach Bestrahlung durch die Kurven in Fig. 9 wiedergegeben ist, waren verschieden. Bei Präparat D betrug sie 18 Stunden, bei den Präparaten E und B 6 Stunden bzw. 48 Stunden. Obwohl Präparat C 96 Stunden lang bestrahlt worden war, verläuft die Kurve C unterhalb der Kurve B. Dies ist durch auftretende Ermüdungserscheinungen nach zu lange erfolgter Bestrahlung zu erklären.

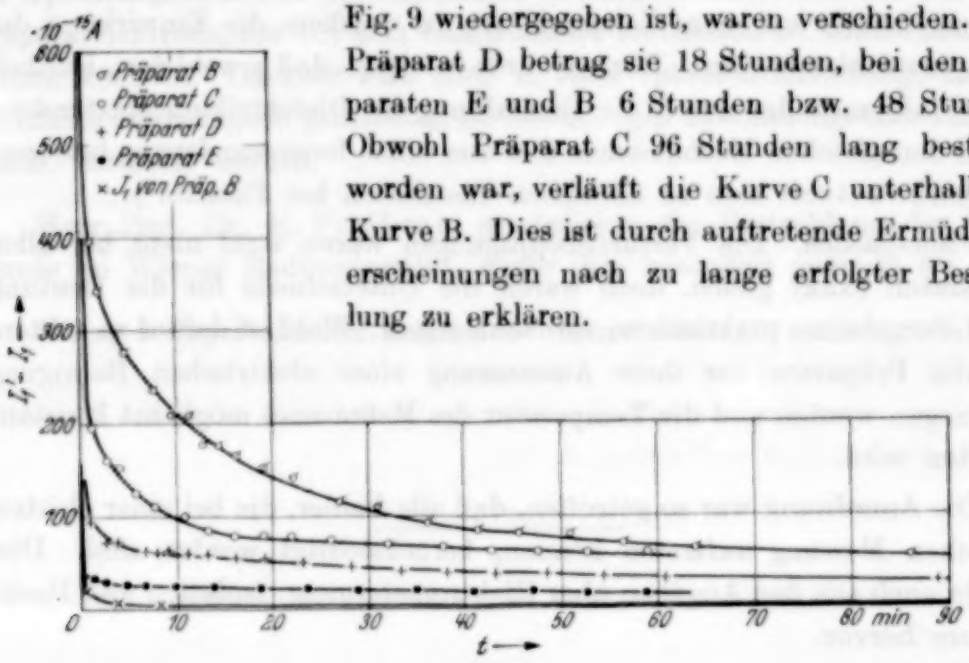


Fig. 9.

Auf Grund aller dieser Untersuchungsergebnisse ist festzustellen, daß sowohl der anomale Aufladungsstrom und der Leitungsstrom als auch die Rückstandserscheinungen durch die γ-Strahlung beeinflußt worden sind. Die gleiche Wirkung hat Scislowski für den Anfangsstrom beobachtet. Ferner kann wohl aus den bisher erfolgten Bestimmungen des spezifischen Widerstandes, zu denen auch die von uns gemachten zuzuzählen sind, derselbe größenordnungsmäßig mit 10^{18} Ohm cm angegeben werden. Der höchste von uns gefundene Wert betrug $3{,}3 \cdot 10^{18}$ Ohm cm, der kleinste $1{,}6 \cdot 10^{18}$ Ohm cm.

Da bei Ionenleitung immer der größte gemessene Widerstand als bestes Meßresultat anzuerkennen ist, müssen wir denselben zu

$$\sigma = 3{,}3 \cdot 10^{18} \text{ Ohm cm}$$

angeben. Er gilt für eine Paraffinsorte vom Schmelzpunkt 52 bis 53° C und für eine Temperatur von 23° C. Neumann (l. c.) gibt den Wert $= 3{,}1 \cdot 10^{18}$ Ohm cm für Paraffin vom Schmelzpunkt 60° C bei einer Temperatur von 17° C an und Guében[1]) für Ceresin $3{,}10^{18}$ Ohm cm.

Es sei noch erwähnt, daß Nasledow und Scharawsky[2]) Leitfähigkeitsbestimmungen an Ceresin anstellten und dabei Röntgenstrahlen auf das Präparat einwirken ließen. Unabhängig von der Größe des „Dunkelstromes", der den Gesamtstrom vor der Bestrahlung darstellt, beobachten sie ein Ansteigen der Stromstärke, sobald die Röntgenröhre eingeschaltet worden war. Der Anstieg erfolgt bis zu einem zeitlich konstanten Endwert, der unabhängig von dem Zeitpunkt ist, zu welchem die Einwirkung der Röntgenstrahlen beginnt. Daraus wurde gefolgert, daß sowohl der „Dunkelstrom" als auch der durch die Bestrahlung im Dielektrikum entstandene Strom den gleichen Mechanismus in Form einer Ionenwanderung besitzen. Tutschkewitsch kam zu ähnlichen Resultaten bei Paraffin[3]).

Fehlerquellen. Die Versuchsbedingungen waren wohl nicht bei allen Präparaten exakt gleich, doch waren die Unterschiede für die Deutung der Meßergebnisse praktisch zu vernachlässigen. Wohl ist darauf zu achten, daß die Präparate vor ihrer Ausmessung einer elektrischen Reinigung unterzogen werden und die Temperatur des Meßraumes möglichst konstant gehalten wird.

Die Anordnung war so getroffen, daß alle Fehler, die bei einer elektrostatischen Messung auftreten können, berücksichtigt worden sind. Dies geht ja auch aus den Angaben über Elektrometergang, Isolation und Hochvakuum hervor.

Zusammenfassung.

1. Im Gegensatz zu Neumann und in Übereinstimmung mit den Resultaten meiner letzten Paraffinuntersuchungen (l. c.) wurde nach erfolgter Bestrahlung eine eindeutige Erhöhung der Leitfähigkeit festgestellt.

2. Durch die γ-Strahlung scheint nicht nur der normale Leitungsstrom erhöht zu werden. Auch die Rückstandserscheinungen zeigen sich durch sie beeinflußt.

3. Die angenäherte Gültigkeit der Formel von Kohlrausch wurde für einen mittleren Zeitbereich bestätigt.

---

[1]) G. Guében, ZS. f. Phys. **74**, 714, 1932. — [2]) D. Nasledow u. R. Scharawsky, Ann. d. Phys. (5) **3**, 63, 1929; (5) **5**, 429, 1930. — [3]) W. N. Tutschkewitsch, Ann. d. Phys. (5) **6**, 622, 1930.

4. Als größter Wert für den spezifischen Widerstand wurden 3,3 10^{18} Ohm cm gefunden.

5. Zu lang andauernde Bestrahlung bewirkt Ermüdungserscheinungen. Eine Nachwirkung ließ sich noch nach einem Tage nach der Bestrahlung feststellen.

Eine Ladungsumkehr wurde bei keinem Präparat beobachtet, obwohl die Elektrodenanordnung hierfür günstig wäre. Da aber die Messungen im Vakuum vorgenommen worden sind, hat der Isolierspalt sicher eine sehr schlechte Oberflächenleitung, so daß sich auf demselben keine, von der Spannungselektrode abwandernden Ladungen ausbreiten und auf die Präparatelektrode, die mit dem Elektrometer verbunden ist, influenzierend wirken könnten. Darüber wird noch in einer späteren Mitteilung, in der sämtliche diesbezüglich gemachten Beobachtungen zusammengefaßt werden sollen, berichtet werden.

Herr Prof. Dr. K. Przibram ermöglichte die Bestrahlung der Präparate im Wiener Radiuminstitut, wofür ihm besonders gedankt sei.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

Bestimmung des Temperaturmaximums in der Umgebung einer Querschnittseinschnürung eines in einem inerten Gas geglühten Drahtes.

Von **Leopold Prásnik** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Februar 1936.)

Die in einer früheren Arbeit[1]) des Verfassers für das Vakuum ausgeführten ähnlichen Rechnungen werden auf den Fall des Glühens in einer inerten Gasatmosphäre ausgedehnt.

In einer früheren Arbeit[1]) haben wir für verschiedene Näherungen die Verteilung und den höchsten Wert der Temperatur in der Umgebung einer Querschnittseinschnürung eines im Vakuum geglühten Drahtes in Abhängigkeit von der Stärke und Länge der Einschnürung bestimmt. Alle diese Rechnungen lassen sich — wie wir sehen werden — auch auf den Fall des Glühens in einer Gasatmosphäre ohne größere Schwierigkeit ausdehnen.

Wir wollen zunächst die Energiebilanz im Gas aufstellen.

Es kommen folgende Energieposten in Betracht:

a) die zugeführte elektrische Energie, deren Betrag bei einem δl langen Drahtstück mit dem Halbmesser r:

$$\delta W_1 = I \delta V = \frac{I^2 \varrho_0 T^\eta}{r^2 \pi} \delta l \tag{1a}$$

ist (I = Stromstärke, V = Spannung, $\varrho = \varrho_0 T^\eta$ = elektrischer spezifischer Widerstand).

b) Die durch die innere Wärmeleitung zugeführte Energie (k = Wärmeleitzahl):

$$\delta W_2 = r^2 \pi k \frac{\mathrm{d}^2 T}{\mathrm{d} l^2} \delta l. \tag{1b}$$

c) Die durch Strahlung abgegebene Energie ($w = w(T) = c T^\varepsilon$ = Strahlungsdichte):

$$\delta W_3 = -2 r \pi c (T^\varepsilon - T_w^\varepsilon) \delta l \approx -2 r \pi c T^\varepsilon \delta l. \tag{1c}$$

wo T_w die Temperatur der Gefäßwand bedeutet. Da bei unseren Rechnungen $T_w \approx 350^0$, $T \approx 2500^0$ K und daher $\left(\frac{T_w}{T}\right)^\varepsilon \approx \frac{1}{10^4}$ ($\varepsilon \approx 4{,}6$) ist, kann T_w^ε neben T^ε vernachlässigt werden.

---

[1]) L. Prásnik, ZS. f. Phys. **86**, 253—261, 1933.

d) Die durch Konvektion und äußere Wärmeleitung des Gases abgeführte Energie:

$$\delta W_4 = 2\,r\pi\alpha\,(T - T_w)\,\delta l, \tag{1d}$$

wo α die Wärmeleitungszahl zwischen Fadenmaterial und Gas ist[1]).

Nach dem Energiesatz gilt also:

$$\frac{I^2\,\varrho_0\,T^\eta}{r^2\,\pi} + r^2\,\pi\,k\,\frac{\mathrm{d}^2 T}{\mathrm{d}\,l^2} - 2\,r\,\pi\,[c\,T^\varepsilon + \alpha\,(T - T_w)] = 0. \tag{1}$$

Ebenso wie im Vakuum werden wir auch hier die mittlere oberflächliche Energiedichte w_m einführen:

$$w_m = \frac{I^2\,\varrho_0\,T_m^\eta}{2\,r_m^3\,\pi^2} = c\,T_m^\varepsilon + \alpha\,(T_m - T_w), \tag{2}$$

wo T_m und r_m die Mittelwerte von T und r bedeuten. Wegen der Wärmeleitung ist jetzt w_m schon nicht mehr identisch mit der Gesamtstrahlungsdichte; w_m ist auch keine bloße Temperaturfunktion mehr, doch kann sie mit Hilfe der Gleichung (2) stets leicht errechnet werden. Durch die Substitution:

$$T = T_m\,(1 + \tau) \tag{3}$$

und, indem man τ als kleine Zahl betrachtet, kann man Gleichung (1) auf folgende Form bringen:

$$\frac{\mathrm{d}^2\tau}{\mathrm{d}\,l^2} = \frac{1}{a}\,[f(r)\,\tau + g(r)] \tag{4}$$

wo

$$f(r) = \frac{1}{r}\left[\varepsilon_1 - \eta\left(\frac{r_m}{r}\right)^3\right];\quad g(r) = \frac{1}{r}\left[1 - \left(\frac{r_m}{r}\right)^3\right];\quad a = \frac{k\,T_m}{2\,w_m}. \tag{5a) (5b) (6)}$$

Gleichung (4) hat die völlig identische Form, wie Gleichung (1′) unserer vorigen Arbeit, wie auch die Gleichungen (5a), (5b) und (6) von der gleichen Form, wie die entsprechenden dortigen Gleichungen sind, so daß die Gasfüllung mathematisch keine neue Schwierigkeit bedeutet. Die Unterschiede im Vergleich mit dem Falle des Vakuums sind: Erstens, daß a

[1]) Wie bekannt, ist α eigentlich keine Materialkonstante, sondern sie hängt von sehr vielen Größen ab (vgl. z. B. M. Jakob, Wärmeleitung im Handb. d. Phys. XI, 32ff.). In unserem Falle (gleiche Gasatmosphäre) kann sie aber offenbar ruhig als Konstante betrachtet werden, weil hier höchstens ihre nicht zu starke Temperaturabhängigkeit in Betracht kommt, die aber bei den hiesigen Temperaturdifferenzen vernachlässigbar ist. Eine andere Schwierigkeit würde im Falle spiraligen Glühdrahtes (und bei den technischen Anwendungen handelt es sich sozusagen ausschließlich um solche Drähte) dadurch eintreten, daß hier anstatt Drahtangaben (l und d) die Daten der Spirale zu nehmen sind. Auch diese Schwierigkeit behebt sich von selbst durch die Einführung der noch später zu definierenden Konstante β anstatt α (vgl. die Gleichungen (8) und (7a)).

jetzt keine einfache Temperaturfunktion ist, sondern man muß bei ihr [vgl. Gleichung (6)] w_m nach Gleichung (2) berechnen, zweitens, daß in Gleichung (5a) anstatt des Exponenten der Gesamtstrahlungsdichte, ε, eine andere Größe, ε_1 vorkommt, definiert durch die Gleichung:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon + \frac{\alpha}{w_m}[T_m - \varepsilon(T_m - T_w)]. \tag{7}$$

In technischen Rechnungen wäre es anstatt des meßbar nur schwer bestimmbaren α viel vorteilhafter eine andere Größe, β, einzuführen, die den Anteil der Gesamtenergie angibt, welcher durch Leitung und Konvektion des Gases abgeführt wird. Dieses β genügt der Gleichung:

$$\alpha(T_m - T_w) = \beta w_m; \tag{8}$$

durch Einsetzen in die Gleichung (7) erhalten wir:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon - \beta\left(\varepsilon - \frac{T_m}{T_m - T_w}\right) \tag{7a}$$

Um ein technisches Beispiel zu nehmen, ist nach Koref und Plaut[1]) im Falle einer 220 Volt, 40 Watt-Gaslampe mit der üblichen Argonstickstoffüllung $\beta = 0{,}25$, so daß hier $\varepsilon_1 = 3{,}76$ ist ($\varepsilon = 4{,}62$).

Alle Resultate unserer vorigen Arbeit können mit Leichtigkeit auch auf den Fall der Gasfüllung übertragen werden. So lautet beispielsweise die die maximale Temperatur angebende Gleichung (2_3) im Falle der Gasfüllung wie folgt:

$$T_0 = T_m\left(\frac{r_m}{r_0}\right)^{\frac{3}{\varepsilon_1 - \eta + \xi}} \tag{9}$$

mit

$$\xi = \frac{2\,a\,r_m}{l_1^2}. \tag{10}$$

Wir haben für $\frac{r_m}{r_0} = 1{,}02$ und $1{,}05$ die maximale Temperaturerhöhung: $\tau_0 = \frac{T_0 - T_m}{T_m}$ für Gas unter Zugrundelegung des eben angegebenen Wertes $\varepsilon_1 = 3{,}76$ und der Gleichung (9) berechnet und dies mit den entsprechenden Werten im Vakuum [gemäß Gleichung (2_3) der früheren Arbeit] verglichen. Die Resultate sind aus Fig. 1 zu entnehmen. Zu bemerken ist, daß die zum gleichen Werte des Parameters ξ gehörigen $\tau_0 - s$ für Vakuum und Gas nicht zu gleichen T_m und l_1 gehören, da die ξ-Werte in beiden Fällen verschiedenartig zu berechnen sind.

---

[1]) F. Koref u. H. C. Plaut, ZS. f. techn. Phys. 11, 515—520, 1930.

Gleich, wie im Vakuum, kann man auch den „halben tödlichen Gewichtsverlust" ohne jede Schwierigkeit berechnen; dazu dient die Gleichung:

$$r_e^{\frac{3n+\varepsilon_1-\eta+\xi}{\varepsilon_1-\eta+\xi}} = r_a^{\frac{3n+\varepsilon_1-\eta+\xi}{\varepsilon_1-\eta+\xi}} = \varrho_a^{\frac{3n+\varepsilon_1-\eta+\xi}{\varepsilon_1-\eta+\xi}}, \qquad (11)$$

wo r_a den mittleren anfänglichen, r_e den Endradius, ϱ_a den anfänglichen Halbmesser an der Fehlerstelle und n den Temperaturexponenten der Verdampfungsgeschwindigkeit bedeuten.

Für den Fall zu langer Einschnürung, wenn man also auf die Wärmeleitung verzichten darf (Koref-Plautsche Annäherung: $\xi = 0$) wurde

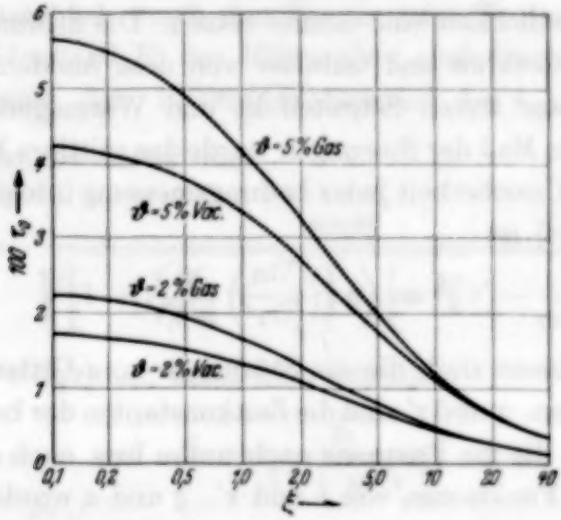


Fig. 1. Relative maximale Temperaturerhöhung (τ_0) für verschieden tiefe Einschnürungen $\left(\vartheta = 100\,\frac{r_m - r_0}{r_m}\right)$ des Wolframdrahtes im Falle des Glühens im Gas und Vakuum in Abhängigkeit vom Parameter, ξ.

der Exponent der Gleichung (11) für kleinere (mit $\varepsilon = 4{,}62$; $\beta = 0{,}25$; $T_m = 2500^0$; $T_w = 350^0$ K) und größere ($\varepsilon = 4{,}62$; $\beta = 0{,}15$; $T_m = 2650^0$; $T_w = 350^0$) Gaslampen berechnet, und indem wir für den Temperaturexponenten der Wolframverdampfung in beiden Fällen den wahrscheinlichen Wert von 37 gewählt haben, erhielten wir:

$$\frac{3n + \varepsilon_1 - \eta}{\varepsilon_1 - \eta} = 44{,}5 \quad \text{für kleinere und:}$$

$$\frac{3n + \varepsilon_1 - \eta}{\varepsilon_1 - \eta} = 39{,}3 \quad \text{für größere Lampen,}$$

in guter Übereinstimmung mit den Angaben der zitierten Arbeit von Koref und Plaut.

Über die Grenze der Ladungsempfindlichkeit beim Röhrenelektrometer. II.

Von **Hannes Alfvén** in Upsala.

(Eingegangen am 27. Februar 1936.)

Einige Bemerkungen zu einer früheren Arbeit[1]).

In einer früheren Arbeit[1]) ist eine theoretische und experimentelle Untersuchung über die Störungen ausgeführt, die beim Röhrenelektrometer der Ladungsempfindlichkeit eine Grenze setzen. Die Störungen rühren teilweise von dem Gitterkreis und teilweise von dem Anodenkreis der ersten Röhre her, und zwar treten Schroteffekt und Wärmegeräusch in beiden Kreisen auf. Als ein Maß der Störungen wurde das mittlere Fehlerquadrat $\overline{q^2}$ berechnet, das die Unsicherheit jeder Ladungsmessung infolge der Störungen angibt. Nach I (34) ist

$$\overline{q^2} = \left(g\tau + \frac{a}{\tau'}\right)\frac{\varphi}{\pi\vartheta^2}, \tag{1}$$

wo g und a Funktionen sind, die die Störungen vom Gitterkreis bzw. vom Anodenkreis angeben. τ und τ' sind die Zeitkonstanten der beiden Kapazität-Widerstandskreise, die die Frequenz nach unten bzw. nach oben begrenzen, und φ und ϑ sind Funktionen von τ und τ'. g und a wurden auf zwei verschiedene Weisen bestimmt, die eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung zeigten. — Sowohl die Messungen als auch die Rechnungen wurden sehr approximativ durchgeführt, da ja für praktische Zwecke nur die Größenordnung der Störungen und eine Übersicht ihrer Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren von Interesse sind. — Es scheint aber nicht schwer, die Untersuchung viel genauer durchzuführen, und da eine genaue Messung der verschiedenen Störungen vom theoretischen Gesichtspunkt interessant ist, soll hier die Möglichkeit erörtert werden, die Genauigkeit zu erhöhen.

Die theoretischen Überlegungen in I setzen voraus, daß die Frequenzabhängigkeit des Verstärkers durch (I : 12) gegeben ist. Diese Formel gilt ja aber sehr genähert, und wir wollen zunächst eine genauere suchen.

Wir nehmen an, daß die Frequenzabhängigkeit des Verstärkers hauptsächlich von zwei Kreisen bestimmt ist: einem kurzzeitigen Kopplungskreis zwischen zwei Röhren und dem in I Fig. 2 gezeigten Kreis nach der letzten Röhre. In den ersten Kreis gehen der Kopplungskondensator C, der innere Widerstand R_i und der Anodenwiderstand R_a der vorhergehenden Röhre

[1]) Hannes Alfvén, ZS. f. Phys. **99**, 24, 1936.

und der Gitterableitungswiderstand R_g der folgenden Röhre ein. Wenn die Verstärkung bei der Frequenz ω gleich f_ω, bei unendlich hoher Frequenz gleich f_∞ ist, so wird

$$f_\omega = \frac{f_\infty}{\sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2 \tau^2}}},$$

wo $\tau = C\left(R_g + \frac{R_a R_i}{R_a + R_i}\right)$ ist.

In dem zweiten Kreis wird in derselben Weise das Verhältnis zwischen f'_ω und f'_0 hauptsächlich durch den Kondensator C', den Widerstand r' und den inneren Widerstand R'_i der Röhre, aber auch durch den 4 μF-Kondensator ($= C_4$) und den 10000 Ω-Widerstand ($= r_{10}$) bestimmt. Wenn $r'_i = \frac{R'_i r_{10}}{R'_i + r_{10}}$ ist, so erhält man

$$f'_\omega = \frac{\text{const}}{\sqrt{\left[1 + \frac{r'}{r'_i}\left(1 + \frac{C'}{C_4}\right)\right]^2 + \left[\omega C' r' - \frac{1}{\omega C_4 r'_i}\right]^2}}.$$

Wenn $\omega^2 \gg C' r' C_4 r'_i$ ist, kann man schreiben

$$f'_\omega = \frac{f'_0}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau'^2}},$$

wo $\tau' = \frac{C' r'}{1 + \frac{r'}{r'_i}\left(1 + \frac{C'}{C_4}\right)}$ ist.

Wir können nun

$$G(\omega) = C_g M \frac{f_\omega f'_\omega}{f_\infty f'_0}$$

setzen. Wenn wir diesen Wert in den Rechnungen in I benutzen, ist der einzige Unterschied, daß

$$\varphi = \frac{\pi}{2} \frac{\tau}{\tau + \tau'}$$

wird.

Die nach dieser Formel berechneten Werte von φ dürften den tatsächlichen Verhältnissen bei dem benutzten Verstärker viel besser entsprechen, als die in I gegebenen Werte. Bei dem größten benutzten Kondensator C' ($= 1{,}1 \cdot 10^{-6}$ F) muß man jedoch den vernachlässigten Term in Betracht ziehen, was den entsprechenden Wert von φ um etwa 10% erniedrigt. (Bei einer genauen Messung muß C_4 viel größer gemacht werden,

um diese Korrektion zu vermeiden, oder noch besser, die Frequenzkurve muß experimentell gemessen werden.)

Wenn wir nun die Messungen in I mit diesen φ-Werten umrechnen, so verkleinern sich die aus den Störungsmessungen berechneten Werte von g und a. Bei kleinen Anodenströmen wird die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen Werten von g viel besser, bei großen Anodenströmen liegen die experimentellen Werte unterhalb der theoretischen. Die Übereinstimmung der a-Werte wird verbessert. — Die größenordnungsmäßige Übereinstimmung und deshalb auch alle gezogenen Schlüsse bleiben also unverändert.

Die Gesamtstörungen sind in I durch ihre verschiedene Frequenzabhängigkeit in zwei Teile getrennt: die Gitterstörungen und die Anodenstörungen. Nach den theoretischen Überlegungen besteht jede von diesen aus (wenigstens) zwei Komponenten. Es scheint möglich, jede von diesen Komponenten in folgender Weise getrennt zu untersuchen. — Wenn man die Gitterspannung 0,5 bis 1 Volt kleiner macht als die des „floating point", so können keine Elektronen vom Glühdraht zum Gitter kommen, und man kann erwarten, daß dann die Gitterstörungen nur aus dem Schroteffekt des positiven Gitterstromes bestehen. Die zusätzlichen Störungen beim „floating point" rühren dann von dem Wärmegeräusch her.

Ferner können wir in den Anodenstörungen das Wärmegeräusch von dem Schroteffekt in folgender Weise trennen. Nach I (28a) hängt das Wärmegeräusch, jedoch nicht der Schroteffekt von R_β ab. Nun kann man aber nach (I : 5) und (I : 7) R_β einfach dadurch ändern, daß man C_{ga}/C_{fg} einen anderen Wert gibt, also ohne die Verhältnisse in der Röhre zu ändern. Da somit das Wärmegeräusch und der Schroteffekt in verschiedener Weise von C_{ga}/C_{fg} abhängen, kann man sie trennen. Es ist also möglich, den sonst schwer zu untersuchenden Schroteffekt einer Verstärkerröhre zu messen.

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, im Februar 1936.

(Mitteilung aus dem Astrophysikalischen Observatorium — Institut für Sonnenphysik, Potsdam.)

Das elektrische Quadrupolmoment des $^{209}_{83}$Bi-Kerns.

Von **H. Schüler** und **Th. Schmidt** in Potsdam.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1936.)

Aus der Hyperfeinstruktur mehrerer Bi I-, Bi II- und Bi III-Terme ergibt sich das Quadrupolmoment von $^{209}_{83}$Bi zu $q = -0{,}4 \cdot 10^{-24}$, wobei die Übereinstimmung der aus den verschiedenen Termen berechneten Werte gut ist. Mittlere Kopplung und relativistische Korrekturen sind berücksichtigt.

In einer früheren Arbeit[1]) haben die Verfasser für das elektrische Quadrupolmoment von $^{209}_{83}$Bi den Wert $q = -0{,}4 \cdot 10^{-24}$ angegeben. Die vorliegende Arbeit enthält die Messungen und Rechnungen, die zu diesem Wert geführt haben. In Darstellung und Bezeichnungsweise schließen wir uns dabei an die Arbeit über das Quadrupolmoment von $^{201}_{80}$Hg an[2]).

I.

Wir haben die Hyperfeinstruktur folgender Linien ausgemessen:

Bi I : λ 4722
Bi II : λ 4730, 4994, 5144, 5209, 5270, 5719
Bi III: λ 4328, 4797.

Zur Anregung der Bi I- und Bi II-Linien wurde eine wassergekühlte Hohlkathodenentladung[3]), zur Anregung der Bi III-Linien eine Hohlkathodenentladung in reinem Bi-Dampf[4]) benutzt.

Bi I. In Fig. 1 sind Termschema und Strukturbild von λ 4722 von Bi I gezeichnet. Darin sind wie üblich Linien und Termabstände in $10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ angegeben, und die Längen der Komponenten des Strukturbildes zeigen die relativen Intensitäten, die außerdem noch als Zahlen darübergesetzt sind. Im Termschema sind links jeweils die Termbezeichnung und die f-Werte der einzelnen Hyperfeinstrukturniveaus angegeben.

---

[1]) H. Schüler u. Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **98**, 430, 1936; siehe auch H. Schüler, Vortrag auf der Deutschen Physikertagung, September 1935; Phys. ZS. **36**, 812, 1935. — [2]) H. Schüler u. Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **98**, 239, 1935 (im folgenden als Hg-Arbeit bezeichnet). — [3]) H. Schüler u. H. Gollnow, ebenda **93**, 611, 1935. — [4]) H. Schüler, ebenda **35**, 323, 1926.

Der uns interessierende Term ist $6\,p^3$; $^2D_{3/2}$. Er ist auf der linken Seite der Fig. 2 noch einmal gezeichnet. Rechts daneben ist in derselben Weise wie in der zitierten Quecksilberarbeit unter „berechnet" das bei gleicher Gesamtaufspaltung nach der Intervallregel zu erwartende Bild aufgetragen. Unter △ stehen die Differenzen „ber." minus „gem.". Die Abweichungen von der Intervallregel rühren vom Quadrupolmoment des Bi-Kerns her. Wenn wir wieder die gemessenen Energien der Hyperfeinstrukturniveaus durch die Formel

$$E = a_0 + \frac{a}{2} C + b \cdot C\,(C+1) \qquad (1)$$

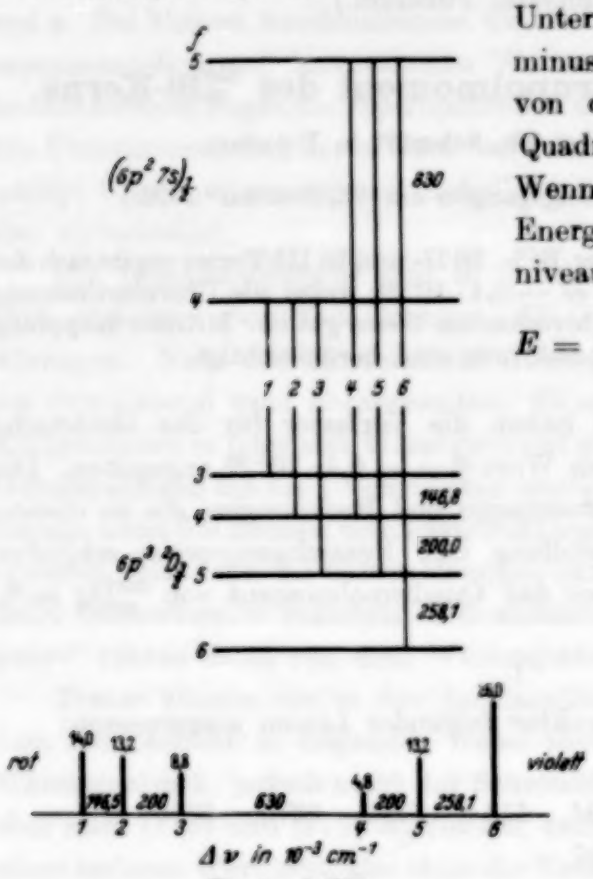


Fig. 1. λ 4722.

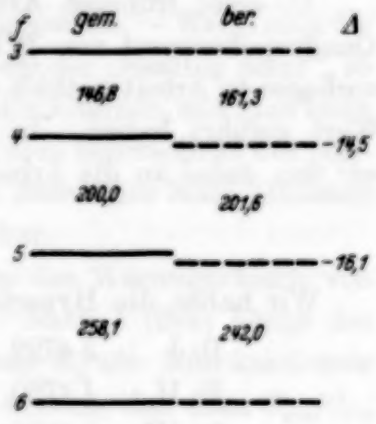


Fig. 2. $6\,p^3\ ^2D_{3/2}$.

darstellen, wobei $C = f\,(f+1) - i\,(i+1) - j\,(j+1)$ ist, ergeben sich für die Konstanten die Werte[1]):

Term	b	a	a_0
$6\,p^3$; $^2D_{3/2}$	— 0,078	— 40,63	289,6

Bi II. In Fig. 3 ist das Grobstrukturtermschema der untersuchten Bi II-Linien maßstabsgerecht aufgetragen. Fig. 4 bis 9 zeigen die Termschemata und Linienbilder der untersuchten Linien. In den Fig. 10 bis 12 sind die besonders wichtigen Terme $(6\,p_{3_{/2}}\,7\,s)_2$; $(6\,p_{3/2}\,7\,s)_1$; $(6\,p_{1/2}\,7\,s)_1$ in

[1]) Die Hyperfeinstruktur dieses Termes ist inzwischen auch von E. U. Mintz u. L. P. Granath ausgemessen worden (Phys. Rev. **49**, 196, 1936). Aus ihren Messungen folgt $b = -0{,}076$.

der Art der Fig. 2 noch einmal gezeichnet. Für die Konstanten der einzelnen Terme ergeben sich folgende Werte:

Term		a	a_0
$(6\,p_{3/2}\;7\,s)_2$; $^3P_2$	— 0,063	105,99	1196,0
$(6\,p_{1/2}\;7\,s)_1$; $^3P_1$	0,029	390,90	2146,6
$(6\,p_{3/2}\;7\,s)_1$; $^1P_1$	— 0,23	— 60,68	293,7
$(6\,p_{3/2}\;7\,p_{3/2})_2$; $^1D_2$	— 0,014	36,99	413,4
$(6\,p_{1/2}\;7\,p_{3/2})_1$; $^3D_1$	— 0,008	— 102,10	460,2
$(6\,p_{1/2}\;7\,p_{3/2})_2$; $^3D_2$	— 0,03	123,2	1368

Bi III. Termschemata und Linienbilder der beiden untersuchten Bi III-Linien sind in den Fig. 13 und 14 angegeben. Für die Konstanten ergibt sich:

Term	b	a	a_0
$7\,p_{3/2}$; $^2P_{3/2}$	— 0,04	16,7	147
$6\,d_{3/2}$; $^2D_{3/2}$	— 0,15	— 82	586

II.

Wir gehen nun zur Berechnung des Quadrupolmomentes q aus den einzelnen Termen über. Es ist

$$q = -\frac{b\,h\,c\cdot 8\,i\,(2\,i-1)\,j\,(2\,j-1)\cdot 10^{-3}}{3\,e^2\;\overline{r^{-3}\,(3\cos^2 d-1)}} \qquad (2)$$

[vgl. Gleichung (3) der Quecksilberarbeit (l. c.); der Faktor $hc\cdot 10^{-3}$, der dort fehlt, kommt daher, daß dort b in erg ausgedrückt war, während hier für b der Wert in 10^{-3} cm^{-1} zu nehmen ist]. Wir betrachten zunächst den Term $6\,p^3$; $^2D_{3/2}$ von Bi I. Unsere Aufgabe ist, aus der Elektronenstruktur den Wert von $\overline{r^{-3}\,(3\cos^2 d-1)}$ zu bestimmen. Wesentlich ist, daß wir, wie aus der Grobstruktur folgt, mittlere Kopplung haben. Da wir auch die relativistischen Korrektionen berücksichtigen wollen, möchten wir den Gang der Rechnung für diesen Term kurz angeben.

Wir müssen von den Eigenfunktionen für den Fall reiner (jj)-Kopplung ausgehen[1]), die sich aus den Einelektroneneigenfunktionen der einzelnen p-Elektronen zusammensetzen. Diese seien mit $p^{3/2}_{3/2}$, $p^{1/2}_{3/2}$ usw. bezeichnet, wobei der untere Index den Gesamtdrehimpuls, der obere die zugehörige magnetische Quantenzahl angibt. Sie bestehen in bekannter Weise aus

[1]) G. Breit u. L. A. Wills, Phys. Rev. **44**, 470, 1933.

Koordinaten- und Spinfunktionen. Die Matrixelemente von $r^{-3}(3\cos^2 d - 1)$, die wir brauchen, ergeben sich zu:

$$\left.\begin{aligned}
&\left(p^{3/2}_{3/2} \mid r^{-3}(3\cos^2 d-1)\mid p^{3/2}_{3/2}\right) = \left(p^{-3/2}_{3/2} \mid r^{-3}(3\cos^2 d-1)\mid p^{-3/2}_{3/2}\right) = -\frac{2}{5}\overline{r^{-3}},\\
&\left(p^{1/2}_{3/2} \mid r^{-3}(3\cos^2 d-1)\mid p^{1/2}_{3/2}\right) = \left(p^{-1/2}_{3/2} \mid r^{-3}(3\cos^2 d-1)\mid p^{-1/2}_{3/2}\right) = \frac{2}{5}\overline{r^{-3}},\\
&\left(p^{1/2}_{1/2} \mid r^{-3}(3\cos^2 d-1)\mid p^{1/2}_{1/2}\right) = \left(p^{-1/2}_{1/2} \mid r^{-3}(3\cos^2 d-1)\mid p^{-1/2}_{1/2}\right) = 0,\\
&\left(p^{1/2}_{3/2} \mid r^{-3}(3\cos^2 d-1)\mid p^{1/2}_{1/2}\right) = \frac{2\sqrt{2}}{5}\cdot\overline{r^{-3}},\\
&\left(p^{-1/2}_{3/2} \mid r^{-3}(3\cos^2 d-1)\mid p^{-1/2}_{1/2}\right) = -\frac{2\sqrt{2}}{5}\overline{r^{-3}}
\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Bei nichtrelativistischer Rechnung hat $\overline{r^{-3}}$ in allen Matrixelementen denselben Wert, da der radiale Teil der Eigenfunktionen nur von der Hauptquantenzahl n und dem Bahnimpuls l abhängt. Bei relativistischer Rechnung tritt eine Abhängigkeit vom Gesamtdrehimpuls hinzu[1]).

Die relativistische Korrektur hat bei Bi für Matrixelemente $(p_{3/2}|r^{-3}|p_{3/2})$ den Wert

$$R' = 1{,}32, \quad (4)$$

für Matrixelemente $(p_{3/2}|r^{-3}|p_{1/2})$ den Wert

$$S = 1{,}64^{2}). \quad (5)$$

Die Eigenfunktionen für den Fall strenger (jj)-Kopplung der Konfiguration p^3 bezeichnen wir mit $(j_1, j_2, j_3)^m_j$, wo j_1, j_2, j_3 die Drehimpulse der drei p-Elektronen sind, j und m den Gesamtdrehimpuls und die zugehörige magnetische Quantenzahl für den betreffenden Term bedeuten. Da wir mittlere Kopplung haben, brauchen wir alle drei Eigenfunktionen, die den Gesamtdrehimpuls $j = 3/2$ haben. Für $j = m$ setzen sich diese in folgender Weise aus den Einelektronenfunktionen zusammen[3]):

$$\left.\begin{aligned}
&(3/2\ 3/2\ 3/2)^{3/2}_{3/2} = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[p^{3/2}_{3/2}\ p^{1/2}_{3/2}\ p^{-1/2}_{3/2}\right],\\
&(3/2\ 3/2\ 1/2)^{3/2}_{3/2} = \frac{1}{\sqrt{30}}\left[p^{3/2}_{3/2}\ p^{-1/2}_{3/2}\ p^{1/2}_{1/2}\right] - \frac{2}{\sqrt{30}}\left[p^{3/2}_{3/2}\ p^{1/2}_{3/2}\ p^{-1/2}_{1/2}\right],\\
&(3/2\ 1/2\ 1/2)^{3/2}_{3/2} = \frac{1}{\sqrt{6}}\left[p^{3/2}_{3/2}\ p^{-1/2}_{1/2}\ p^{1/2}_{1/2}\right].
\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

---

[1]) G. Breit, Phys. Rev. **35**, 1447, 1930 und **38**, 463, 1931; G. Racah, ZS. f. Phys. **71**, 431, 1931. — [2]) Die relativistischen Korrekturen lauten hier anders als bei der Berechnung der magnetischen Momente. Für den Hinweis hierauf, sowie für die Angabe der Korrekturen sind wir Herrn H. Casimir, Leiden, sehr zu Dank verpflichtet. — [3]) Vgl. z. B. M. F. Crawford u. L. A. Wills, Phys. Rev. **48**, 69, 1935.

Dabei sollen die Klammern [ ] andeuten, daß aus den drei darinstehenden Eigenfunktionen die antisymmetrische Gesamteigenfunktion zu bilden ist.

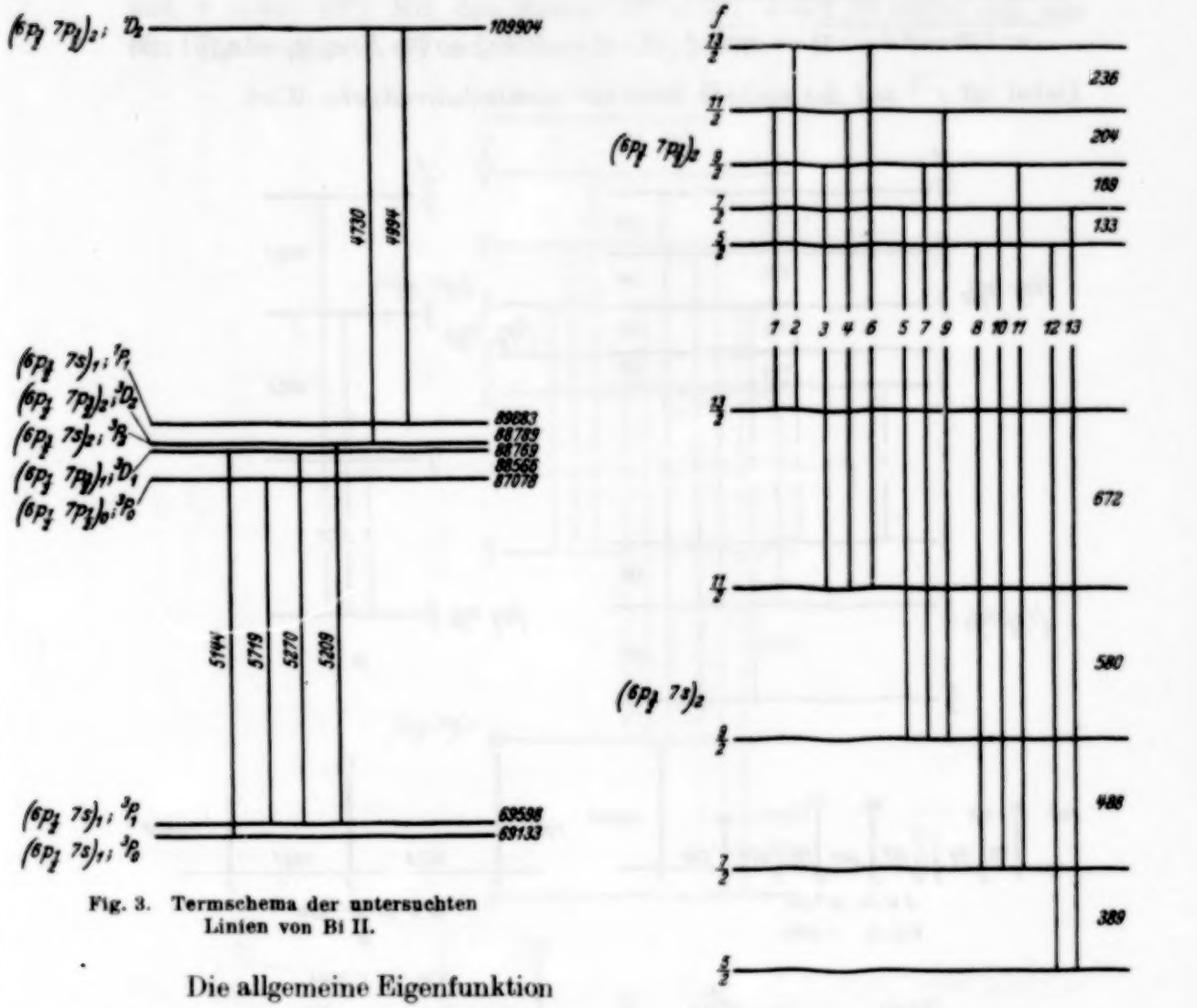


Fig. 3. Termschema der untersuchten Linien von Bi II.

Die allgemeine Eigenfunktion mit $j = m = {}^3/_2$ der Konfiguration p^3 ist

$$\begin{aligned}\psi = {} & c_1 \left({}^3/_2\, {}^3/_2\, {}^3/_2\right)^{3/2}_{3/2} \\ & + c_2 \left({}^3/_2\, {}^3/_2\, {}^1/_2\right)^{3/2}_{3/2} \\ & + c_3 \left({}^3/_2\, {}^1/_2\, {}^1/_2\right)^{3/2}_{3/2}, \qquad (7)\end{aligned}$$

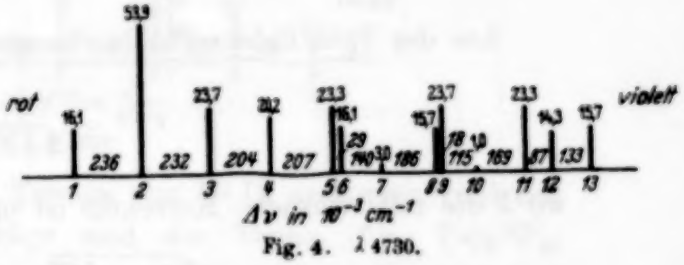


Fig. 4. λ 4730.

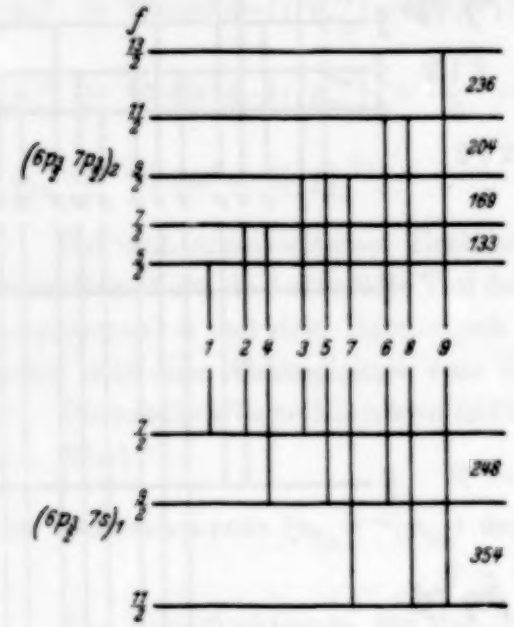
wobei die Koeffizienten c_1, c_2, c_3 durch den Kopplungszustand bestimmt sind. Wir müssen nun bilden

$$\overline{r^{-3}\,(3\cos^2 d - 1)} = (\psi \mid \Sigma\, r^{-3}\,(3\cos^2 d - 1) \mid \psi), \qquad (8)$$

wobei Σ die Summation über die drei Elektronen bedeutet. Mit Hilfe der oben angegebenen Matrixelemente und unter Berücksichtigung der relativistischen Korrektionen findet man:

$$\overline{r^{-3}(3\cos^2 d - 1)} = \overline{r^{-3}} \cdot \tfrac{2}{5}\,[R' \cdot c_1^2 - R' \cdot c_3^2 + \sqrt{\tfrac{8}{5}} \cdot S \cdot c_2\,(c_1 + c_3)]. \quad (9)$$

Dabei ist $\overline{r^{-3}}$ auf der rechten Seite der nichtrelativistische Wert.



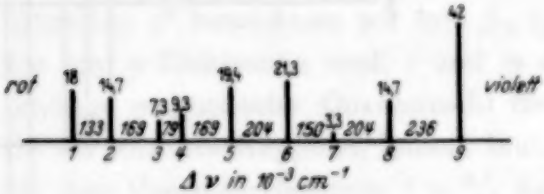
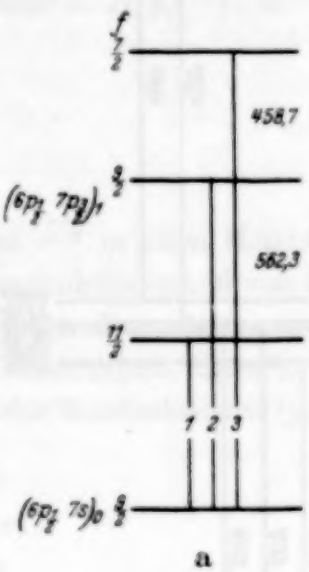


Fig. 5. λ 4994.



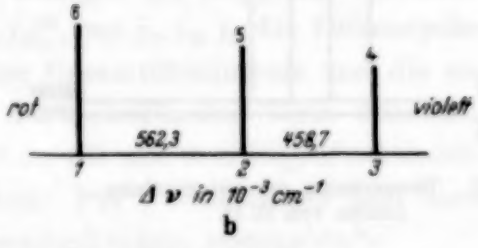


Fig. 6. λ 2544.

Aus der Spin-Bahnwechselwirkungsenergie a ergibt sich hierfür:

$$\overline{r^{-3}} = \frac{\hat{a} \cdot hc}{2\,\lambda\, Z^*\, \mu_0^2}, \quad (10)$$

wo λ die relativistische Korrektur ist und für p-Elektronen den Wert

$$\lambda_1 = 4\,\frac{\sqrt{4 - \alpha^2 Z^2} - 1 - \sqrt{1 - \alpha^2 Z^2}}{\alpha^2 Z^2} \quad (11)$$

hat; μ_0 ist das Bohrsche Magneton, Z^* ist für p-Elektronen etwa gleich $Z - 4$ (Z = Kernladungszahl).

Für den $^2D_{3/2}$-Term ist nach Breit und Wills[1]):

$$c_1 = 0{,}0592, \qquad c_2 = -0{,}929, \qquad c_3 = 0{,}364$$

und $a = 9{,}6 \cdot 10^3$. Mit den Werten $Z^* = 79$; $\lambda = 1{,}18$ ergibt sich aus den Gleichungen (2), (9) und (10) mit $b = -0{,}078$:

$$q = -0{,}41 \cdot 10^{-24}.$$

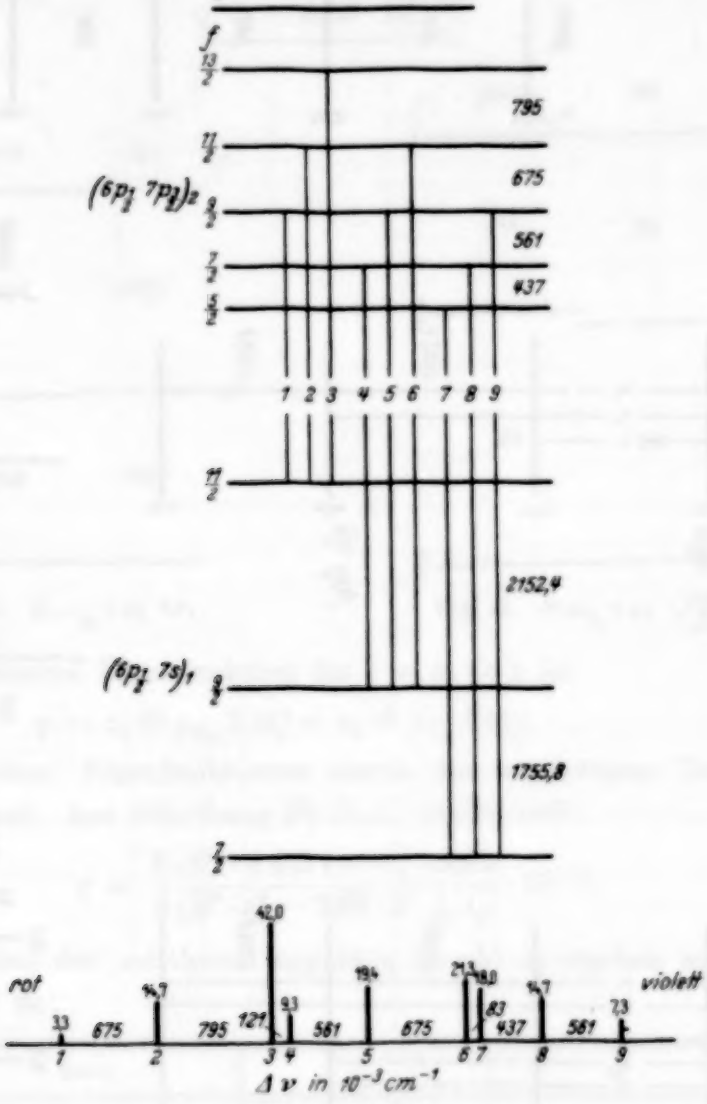


Fig. 7. λ 5209.

Wir wenden uns nun zu den Termen von Bi II, und zwar zunächst zu der Konfiguration $6\,p\,7\,s$. Hier sind die Terme $(6\,p_{3/2}\,7\,s)_2\,{}^3P_2$, $(6\,p_{1/2}\,7\,s)_1\,{}^3P_1$ und $(6\,p_{3/2}\,7\,s)_1\,{}^1P_1$ gemessen. Die nötigen Formeln sind bereits in der Quecksilberarbeit angegeben, wir fügen nur noch die relativistischen Korrekturen hinzu.

[1]) G. Breit u. L. A. Wills, l. c., S. 486.

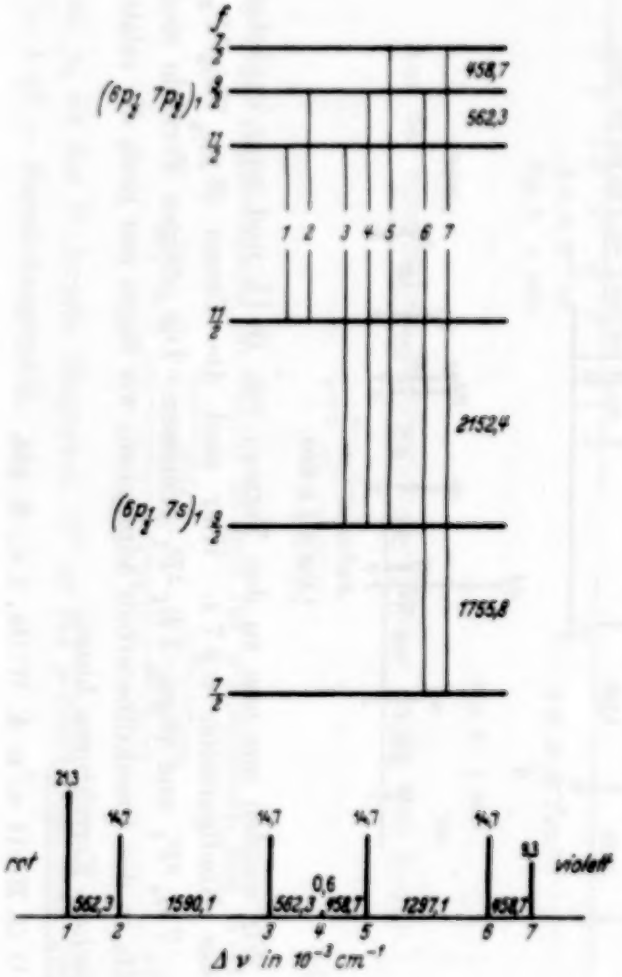


Fig. 8. λ 5270.

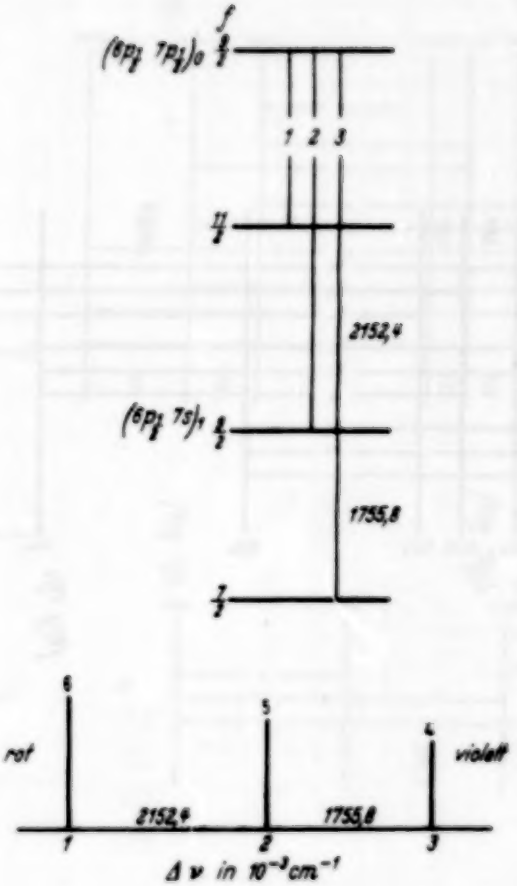


Fig. 9. λ 5719.

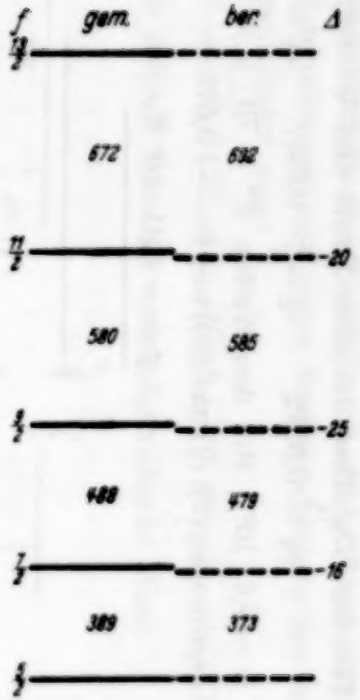


Fig. 10. $(6\,p_{3/2}\,7\,s)_2\ {}^3P_2$.

$(6\,p_{3/_2}\,7\,s)_2$ ist unabhängig vom Kopplungszustand und wir erhalten aus Gleichung (6) (l. c.):

$$q = \frac{b \cdot Z^* \cdot \lambda}{\delta \cdot R'} \cdot i\,(2\,i - 1) \cdot 44{,}37 \cdot 10^{-24}. \tag{12}$$

Mit der Dublettaufspaltung $\delta = 19636\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $b = -0{,}063$ kommt

$$\underline{q = -0{,}36 \cdot 10^{-24}}.$$

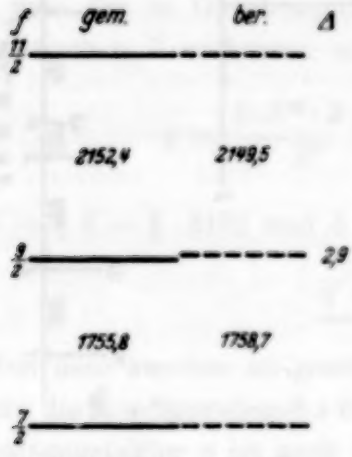


Fig. 11. $(6\,p_{1/_2}\,7\,s)_1\ ^3P_1$.

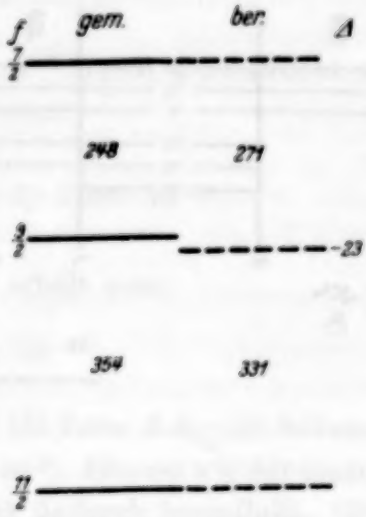


Fig. 12. $(6\,p_{3/_2}\,7\,s)_1\ ^1P_1$.

Die allgemeine Eigenfunktion für $j = m = 1$ ist

$$\psi = c_1\,(6\,p_{3/_2}\,7\,s)^1_1 + c_2\,(6\,p_{1/_2}\,7\,s)^1_1, \tag{13}$$

wo die einzelnen Eigenfunktionen durch die zugehörigen Termsymbole bezeichnet sind. Aus Gleichung (9) (l. c.) ergibt sich:

$$q = \frac{b \cdot Z^* \cdot \lambda\, i\,(2\,i - 1) \cdot 14{,}79}{\delta\,(R' \cdot c_1^2 - 2{,}83 \cdot S \cdot c_1\,c_2)} \cdot 10^{-24}. \tag{14}$$

Die Konstanten der mittleren Kopplung c_1 und c_2 ergeben sich aus der Grobstruktur zu:

Term	c_1	c_2
$(6\,p_{1/_2}\,7\,s)'_1$	0,036 64	0,999 33
$(6\,p_{3/_2}\,7\,s)'_1$	0,999 33	— 0,036 64

Mit $\delta = 19636$ und $b = 0{,}029$ erhalten wir für $(6\,p_{1/_2}\,7\,s)_1$:

$$\underline{q = -0{,}43 \cdot 10^{-24}}$$

und mit $b = -0{,}23$ für $(6\,p_{3/_2}\,7\,s)_1$:

$$\underline{q = -0{,}39 \cdot 10^{-24}}.$$

Die übrigen ausgemessenen Terme von Bi II gehören der Konfiguration $6\,p\,7\,p$ an. Die oberen Terme $6\,p_{3/2}\,7\,p$ sind hier stark durch $6\,p\,8\,p$ gestört[1]). Es ist daher unmöglich, den Zustand der Kopplung zu bestimmen. Die

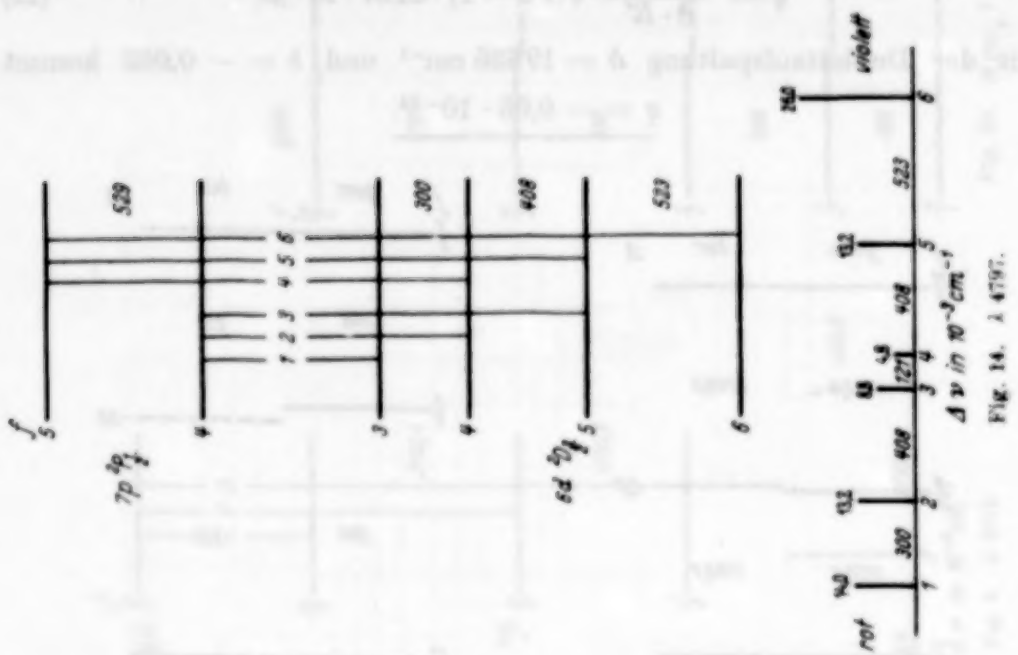


Fig. 14. λ 4797.

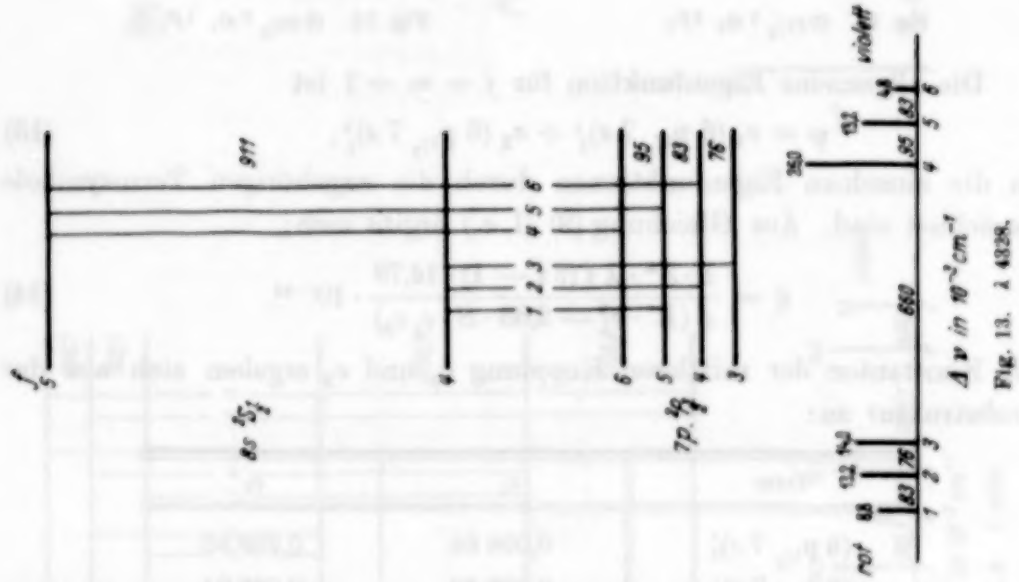


Fig. 13. λ 4328.

Annahme strenger (jj)-Kopplung führt zu ganz falschen Resultaten. So sollte z. B. $(6\,p_{3/2}\,7\,p_{3/2})_2$ überhaupt keine Abweichung von der Intervallregel zeigen. Das gemessene $b = -0{,}014$ ist auf die Abweichung von der strengen (jj)-Kopplung und auf die Störung durch $6\,p\,8\,p$ zurückzuführen.

[1]) M. F. Crawford u. A. B. Mc Lay, Proc. Roy. Soc. (A) **143**, 540, 1934.

Auch die beiden unteren Terme $(6\,p_{1/2}\,7\,p_{3/2})_1$ und $(6\,p_{1/2}\,7\,p_{3/2})_2$ geben bei Annahme strenger (jj)-Kopplung ganz falsche Resultate [z. B. ergibt sich aus $(6\,p_{1/2}\,7\,p_{3/2})_2$ $q \sim -2\cdot 10^{-24}$]. Daß die Störung so stark ist, obwohl die zugemischten Terme $6\,p_{3/2}\,7\,p$ weit weg liegen, rührt daher, daß diese Terme infolge des $6\,p_{3/2}$-Elektrons ein großes b haben.

Wir wenden uns nun zu $7\,p_{3/2}$ von Bi III. Für einen $p_{3/2}$-Term ist

$$\overline{r^{-3}(3\cos^2\vartheta - 1)} = -\tfrac{2}{5}\,\overline{r^{-3}};$$

wenn man das in Gleichung (2) einsetzt, $\overline{r^{-3}}$ durch $\tilde{a}$ ausdrückt und die relativistischen Korrekturen anbringt, kommt

$$q = \frac{b\cdot Z^*\cdot\lambda}{\tilde{a}\cdot R'}\cdot 15\,i\,(2\,i-1)\cdot 0{,}986\cdot 10^{-24}. \qquad (15)$$

Mit $\tilde{a} = \frac{2}{3}\,\delta = \frac{2}{3}\cdot 5135$ und $b = -0{,}01$ erhält man:

$$q = -0{,}44\cdot 10^{-24}.$$

Von dem zweiten ausgemessenen Bi III-Term $6\,d_{3/2}$ ist bekannt, daß er durch die Konfiguration $6\,s\,6\,p^2$ gestört ist[1]). Ebenso wie der magnetische Aufspaltungsfaktor a ist auch b sehr stark dadurch beeinflußt. Ohne Berücksichtigung dieser Störung ergibt sich ein viel zu großer Wert für q $(\sim -2\cdot 10^{-24})$.

In der Tabelle sind die Terme, die vermutlich ungestört sind, und die daraus berechneten Quadrupolmomente zusammengestellt.

Term		q
Bi I	$6\,p^3\,{}^2D_{3/2}$	$-0{,}41\cdot 10^{-24}$
Bi II	$(6\,p_{3/2}\,7\,s)_2$	$-0{,}36$
	$(6\,p_{1/2}\,7\,s)_1$	$-0{,}43$
	$(6\,p_{3/2}\,7\,s)_1$	$-0{,}39$
Bi III	$7\,p\,{}^2P_{3/2}$	$-0{,}44$

Als Mittel aus allen Messungen ergibt sich

$$q = -0{,}39\cdot 10^{-24}.$$

Das negative Vorzeichen zeigt insbesondere, daß die Ladungsverteilung „abgeplattet" ist.

[1]) M. F. Crawford u. A. B. McLay, Proc. Roy. Soc. (A) **143**, 547, 1934.

Die Messungen beim Bi zeigen, daß man wie bei der Bestimmung von magnetischen Momenten auch hier sehr darauf achten muß, nur ungestörte Terme zur Berechnung heranzuziehen, daß aber dann, wie man aus der Tabelle sieht, die Übereinstimmung der aus den einzelnen Termen und verschiedenen Ionisationsgraden berechneten Werte gut ist.

Anmerkung: In der Quecksilberarbeit (l. c.) war die relativistische Korrektur nur ganz roh berücksichtigt worden. Mit den genauen Formeln (12) und (14) ergibt sich

$$\text{aus } {}^3P_1': \quad q = 0{,}50 \cdot 10^{-24} \quad \text{statt} \quad 0{,}69 \cdot 10^{-24},$$
$$\text{aus } {}^3P_2: \quad q = 0{,}46 \cdot 10^{-24} \quad \text{statt} \quad 0{,}51 \cdot 10^{-24}.$$

Durch die relativistische Korrektion wird die Übereinstimmung beider Werte also besser.

Ein Teil der benutzten Apparate stammt aus den Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der wir dafür zu Dank verpflichtet sind. — Diese Untersuchung wurde mit der dankenswerten Unterstützung der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen-Oppau, durchgeführt.

Zur Theorie der metallischen Bindung. I.

Von **Paul Gombás** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Februar 1936.)

Es wird ein vom Verfasser in zwei früheren Arbeiten gegebenes Metallmodell diskutiert, wobei unter anderen gezeigt wird, daß man die Nichtexistenz eines metallischen Zustandes des festen Wasserstoffs auf Grund des Modells erklären kann. Mit dem Metallmodell werden die wichtigsten Konstanten des metallischen Kaliums neu berechnet, wobei für die Elektronenverteilung der Ionen die Hartreeschen Eigenfunktionen benutzt werden. Es ergeben sich für die Gitterkonstante, Gitterenergie, Sublimationswärme und Kompressibilität folgende Resultate: $\delta_0 = 5{,}37$ Å, $U = 111{,}1$ kcal/Mol, $S = 11{,}4$ kcal/Mol, $k = 2{,}6 \cdot 10^{-11}$ cm²/dyn, welche mit den experimentell bestimmten folgenden Konstanten $\delta = 5{,}15$ Å, $U = 126{,}2$ kcal/Mol, $S = 26{,}5$ kcal/Mol, $k = 2{,}0$ 10^{-11} cm²/dyn befriedigend übereinstimmen. In die Rechnungen werden keinerlei empirische oder halbempirische Parameter eingeführt.

§ 1. Einleitung und Zusammenfassung der Methode.

In zwei früheren Arbeiten wurde vom Verfasser ein statistisches Metallmodell ausgearbeitet[1]), das die Bindung der Alkalimetalle erklärt und mit dessen Hilfe man auf einfache Weise die wichtigsten Konstanten dieser Metalle ohne Zuhilfenahme empirischer oder halbempirischer Parameter berechnen kann. Die wesentlichen Züge dieses Modells sind kurz folgende. Wir denken uns das Metall aus einem Gitter von positiven Ionen und aus dem Metallelektronengas der Valenzelektronen aufgebaut, für welche in erster Näherung eine konstante Verteilung angenommen wird. Das Ziel ist die Gitterenergie als Funktion der Gitterkonstante zu bestimmen, da man aus dieser die wichtigsten Konstanten berechnen kann. Die einzelnen Anteile der Gitterenergie stammen erstens aus der Wechselwirkung der Metallelektronen mit den Ionen, zweitens aus der gegenseitigen Wechselwirkung der Metallelektronen und drittens aus der gegenseitigen Wechselwirkung der Ionen.

Den wesentlichsten Anteil der Gitterenergie gibt der Energieterm, welcher der elektrostatischen Wechselwirkung des vorläufig punktförmig

---

[1]) P. Gombás, ZS. f. Phys. **94**, 473, 1935, im folgenden als I. zitiert, und ebenda **95**, 687, 1935, im folgenden als II. zitiert. In I. befindet sich auch eine ausführliche Literaturangabe.

gedachten, einfach geladenen positiven Ionengitters mit dem gleichmäßig verteilten negativen Elektronengas und der gegenseitigen elektrostatischen Wechselwirkung der Metallelektronen Rechnung trägt. Diesen Energieterm bezeichnen wir pro Ion mit U_C. Mit Hilfe des Appell-Madelungschen Verfahrens erhält man für ein raumzentriertes Gitter[1])

$$U_C = -\frac{1{,}8196\,\varepsilon^2}{\delta}, \tag{1}$$

wo ε die positive Elementarladung und δ die Kantenlänge des zwei Ionen bzw. Elektronen enthaltenden Elementarwürfels ist. Im Anhang 1 geben wir eine sehr einfache und brauchbare Abschätzung dieser Energie.

Als nächste Energieanteile ziehen wir die Nullpunktsenergie U_F und die Austauschenergie U_A des Metallelektronengases heran, für welche sich für ein raumzentriertes Gitter pro Ion ergibt:

$$U_F = \frac{6\pi^2}{5}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3}\frac{1}{\delta^2}\varepsilon^2 a_H, \tag{2}$$

$$U_A = -\frac{3}{2}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\frac{1}{\delta}\varepsilon^2. \tag{3}$$

a_H ist der erste Wasserstoffradius.

Bei der Energieberechnung des Metallelektronengases hat man, wie Wigner und Seitz zeigten[2]), noch eine Energie in Betracht zu ziehen, und zwar jene, welche der Korrelation der Orte der Elektronen mit antiparallelem Spin Rechnung trägt[3]). Der Ursprung dieser Energie ist darin zu suchen, daß die Elektronen mit antiparallelem Spin, infolge ihrer elektrostatischen Wechselwirkung, bestrebt sind, sich möglichst weit voneinander zu entfernen. Diese Energie, welche wir pro Ion mit U_K bezeichnen, gibt also die aus der gegenseitigen Abdrängung resultierende Verminderung der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie der Metallelektronen mit

---

[1]) In I. gebrauchten wir für U_C den von K. F. Herzfeld berechneten Wert [Geiger-Scheels Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/2, 252], dessen Betrag jedoch zu klein ist. In II. wurde dann mit dem hier angegebenen, nach der Methode von Appell-Madelung bestimmten Wert gerechnet. — [2]) E. Wigner u. F. Seitz, Phys. Rev. (2) **46**, 509, 1934; E. Wigner, ebenda (2) **46**, 1002, 1934. — [3]) Diese Energie nennen Wigner u. Seitz „correlation energy", wir haben sie in II. mit „Wechselwirkungsenergie der Metallelektronen mit antiparallelem Spin" bezeichnet.

antiparallelem Spin[1]). Nach Wigner kann man U_K in dem Gebiet $\delta > 4\,a_H$ in guter Näherung durch folgende Formel darstellen[2]):

$$U_K = -\frac{0{,}292}{5{,}1 + 0{,}49\,\frac{\delta}{a_H}}\,\frac{\varepsilon^2}{a_H}\,. \tag{4}$$

Wenn die Ionen punktförmig wären, also keine ausgedehnte Elektronenwolke hätten, so würde die Summe der obigen Energien die gesamte Gitterenergie geben. Da aber die Ionen ausgedehnte Elektronenwolken besitzen, hat man noch folgende Energieanteile in Rechnung zu ziehen, wegen deren Herleitung wir auf I. verweisen. Zunächst die zusätzliche elektrostatische Energie W_E, welche aus dem Eindringen des Metallelektronengases in die Atomrümpfe resultiert und für welche man pro Ion erhält

$$W_E = -\frac{8\,\pi\,N\,\varepsilon^2}{\delta^3}\int_0^\infty g(r)\,r\,\mathrm{d}r, \tag{5}$$

wo r die Entfernung vom Kern eines herausgegriffenen Ions und N die Zahl der Elektronen eines Ions bedeutet. Die Abschirmungsfunktion $g(r)$ ist so definiert, daß

$$\frac{(Z-N)\,\varepsilon}{r} + \frac{N\,\varepsilon\,g(r)}{r}$$

das Gesamtpotential des Ions in der Entfernung r vom Kern darstellt. Z ist die Ordnungszahl des Atoms.

Weiterhin resultiert aus dem Eintauchen des Metallelektronengases in die Elektronenwolken der Ionen folgender Energieterm:

$$\left.\begin{aligned} W_F &= \varkappa_F \int \frac{\mathrm{d}\tau}{4\,\pi}\,\{[\Delta\varphi + \Delta\Phi]^{5/3} - [(\Delta\varphi)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3}]\},\\ \varkappa_F &= \frac{3\,\pi^2}{10}\left(\frac{3}{4\,\pi^2}\right)^{2/3}\varepsilon^{1/3}\,a_H, \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

welcher die von dem Eintauchen herrührende kinetische Energieänderung der Fermi-Gase pro Ion darstellt. Hierin bedeutet $\Delta\varphi/4\,\pi\varepsilon$ die Elektronendichte der Ionen, $\Delta\Phi/4\,\pi\varepsilon$ die Elektronendichte der Metallelektronen und $\mathrm{d}\tau$ das Volumenelement. Für die Alkalien ist $\frac{\Delta\Phi}{4\,\pi\,\varepsilon} = \frac{2}{\delta^3}$. Die Integration

[1]) Zufolge des Pauli-Prinzipes besteht auch zwischen den Elektronen mit parallelem Spin ein Abdrängungseffekt, welchem unsere Energie U_A Rechnung trägt. Näheres hierüber findet man bei Wigner u. Seitz, Phys. Rev. (2) **43**, 804, 1933; (2) **46**, 509, 1934. — [2]) Herr Prof. Dr. E. Wigner hat mir freundlicherweise diese Formel mitgeteilt, wofür ich ihm auch hier danken möchte.

hat man, wie in I. gezeigt wurde, auf den ganzen Raum auszudehnen. Da die Elektronenverteilung des Rumpfes kugelsymmetrisch ist, kann man das Integrationsgebiet in zwei Teile zerlegen, und zwar in das Gebiet τ_1, in welchem $\Delta\varphi > \Delta\Phi$ ist, und in das Gebiet τ_2, in welchem $\Delta\varphi < \Delta\Phi$ ist. Durch Reihenentwicklung erhält man für W_F in den beiden Teilgebieten

$$W_F^{(\tau_1)} = \tfrac{5}{3}\varkappa_F \Delta\Phi(\delta)\int_0^{r_0}[\Delta\varphi(r)]^{3/2} r^2\,\mathrm{d}\tau - \tfrac{1}{3}\varkappa_F[\Delta\Phi(\delta)]^{5/2} r_0^3, \tag{7}$$

$$W_F^{(\tau_2)} = \tfrac{5}{3}\varkappa_F[\Delta\Phi(\delta)]^{3/2}\int_{r_0}^{\infty}\Delta\varphi(r)\, r^2\,\mathrm{d}\tau - \varkappa_F\int_{r_0}^{\infty}[\Delta\varphi(r)]^{3/2} r^2\,\mathrm{d}\tau, \tag{8}$$

$$W_F = W_F^{(\tau_1)} + W_F^{(\tau_2)}. \tag{9}$$

r_0 bedeutet den Radius jener Kugelfläche, welche das Gebiet τ_1 von τ_2 trennt und wird aus folgender Gleichung bestimmt:

$$\Delta\varphi(r_0) = \Delta\Phi(\delta). \tag{10}$$

Wie eine einfache Rechnung zeigt, bedeutet der Umstand, daß wir von der Reihe des Integranden von (6) nur die ersten zwei Glieder behalten, in der Nähe der stabilen Gleichgewichtslage nur einen ganz geringen Fehler. r_0 ist nämlich in der Umgebung der stabilen Gleichgewichtslage ziemlich groß, in diesen Gebieten ist aber der Integrand klein, so daß der Fehler, dessen Hauptteil eben von den Gebieten in der Nähe von r_0 resultiert, im Verhältnis zum ganzen Integral sehr klein wird.

Aus dem Eintauchen der Metallelektronen in die Elektronenwolken der Ionen, also aus dem Überdecken der betreffenden Eigenfunktionen entsteht noch ein Energieanteil, und zwar jener, welcher der Austauschwechselwirkung der Metallelektronen mit den Atomrümpfen Rechnung trägt. Diesen Energieanteil haben wir in den vorigen Arbeiten pro Ion mit W_A bezeichnet und in I. durch folgende Formel berechnet:

$$\left.\begin{aligned} W_A &= -\varkappa_A\int\frac{\mathrm{d}\tau}{4\pi}\{[\Delta\varphi + \Delta\Phi]^{4/3} - [(\Delta\varphi)^{4/3} + (\Delta\Phi)^{4/3}]\},\\ \varkappa_A &= \frac{3}{4}\left(\frac{3}{4\pi^2}\right)^{1/3}\varepsilon^{2/3}. \end{aligned}\right| \tag{11}$$

Die durch Formel (11) gegebene statistische Berechnung führt bei Alkalien, wie schon in II. erörtert wurde, zu unbefriedigenden Resultaten, indem sich der Betrag dieser Energie zu groß ergibt. Bei der statistischen Berechnungsweise geben nämlich die äußeren Teile der Elektronen-

wolke zu große Beiträge zu dem Integral (11)[1]). Die statistische Betrachtungsweise kann natürlich auch dem Umstand, daß die Atomrümpfe der Alkalien eine relativ kleine Ausdehnung haben und daß in ihnen die Elektronen sehr stark gebunden sind, nicht Rechnung tragen, demzufolge man aus der statistischen Formel (11) bei Alkalien für W_A einen zu großen Betrag erhält. Bei den Alkalien wird eben wegen der vorhin gesagten W_A im Verhältnis zur ganzen Gitterenergie klein sein und man wird W_A in erster Näherung vernachlässigen können. Daraus kann man aber nicht den Schluß ziehen, daß man W_A auch für andere Metallarten vernachlässigen kann. Wenn nämlich die Bindung der äußeren Elektronenschale des Atomrumpfes lockerer ist als bei den Alkalien, so kann diese Energie von bedeutender Größe sein.

Wir haben noch die Energie in Betracht zu ziehen, welche von dem Überdecken der Elektronenwolken benachbarter Ionen herrührt. Diese Energie wurde in I. und II. mit V bezeichnet. Bezüglich der Berechnung von V verweisen wir auf I. Bei Alkalimetallen kann man V wegen der kleinen Ausdehnung der Rümpfe und wegen der großen Entfernung der Ionen in der Nähe der Gleichgewichtslage vernachlässigen.

Wir möchten noch kurz bemerken, daß aus der Wechselwirkung der Atomrümpfe noch eine Energie resultiert, und zwar die van der Waalssche Energie V_P. Für die Alkalimetalle ist diese wegen der kleinen Polarisierbarkeit der Ionen und wegen ihrer großen Entfernung in der Nähe der Gleichgewichtslage äußerst klein und kann vernachlässigt werden. Dies ist der Grund, daß diese in den beiden früheren Arbeiten nicht beachtet wurde. Wir möchten aber bemerken, daß diese Energie bei Ionen mit großer Polarisierbarkeit und im Falle die gegenseitige Entfernung der Ionen in der Nähe der Gleichgewichtslage nicht sehr groß ist, von Bedeutung sein kann.

Für die gesamte Gitterenergie eines Metalls erhält man also

$$U = U_C + U_F + U_A + U_K + W_E + W_F + W_A + V + V_P. \quad (12)$$

Wenn man diesen Energieausdruck auf die Alkalimetalle anwendet, was wir hier tun wollen, so kann man, wie gesagt, die letzten drei Glieder auf der rechten Seite in erster Näherung vernachlässigen. Mit der Vernachlässigung von V und V_P begeht man, wie man leicht berechnet, nur

[1]) Der Betrag von W_A ist nur dann wesentlich zu groß, wenn man für $\Delta\varphi$ die bis ins Unendliche auslaufende statistische Verteilungsfunktion benutzt. Wenn man für $\Delta\varphi$ die mit dem Austausch korrigierte nicht bis ins Unendliche reichende statistische Verteilungsfunktion gebraucht, so ergibt sich ein besseres Resultat. Näheres hierüber folgt in einer nächsten Arbeit.

einen ganz unbedeutenden Fehler. Dazu kommt noch, daß sich diese Energieterme wegen ihrem entgegengesetzten Vorzeichen teilweise kompensieren. Die Vernachlässigung von W_A bedeutet schon einen etwas größeren Fehler, doch macht sich dieser nur bei der Sublimationswärme stärker bemerkbar, Da W_A eine Anziehung bedeutet, so wird man ohne W_A für die Gitterenergie und Sublimationswärme einen zu kleinen Betrag, für die Gitterkonstante und Kompressibilität aber einen zu großen Betrag erwarten.

Unser Ziel ist, hier einerseits bezüglich unserer Methode einige allgemeine Fragen zu erörtern, andererseits die Konstanten des metallischen Kaliums neu zu berechnen, indem wir für die Verteilung der Rumpfelektronen die Hartreeschen Eigenfunktionen benutzen.

Um den Zweck der Neuberechnung der Konstanten des K zu erkennen, wollen wir die Glieder, welche aus dem Eindringen des Metallelektronengases stammen, näher ins Auge fassen. Diese Glieder enthalten das Potential bzw. Abschirmungsfunktion und die Dichteverteilung der Elektronen des Ions. Diese Energieterme hängen also wesentlich von der Elektronenverteilung des Ions ab, und da diese Glieder, wie man aus Tabelle 1 sieht, von bedeutender Größe sind, sieht man leicht ein, daß es von Wichtigkeit ist, mit welcher Verteilungsfunktion man die Elektronenverteilung im Ion approximiert. In den bisherigen Arbeiten gebrauchten wir die Lenz-Jensensche statistische Verteilung. In dieser Arbeit werden wir für die Elektronenverteilung der Ionen, wie schon bemerkt, die Hartreesche Verteilungsfunktion benutzen. In der Nähe des Kernes wird die Hartreesche Verteilung sehr gut durch die Lenz-Jensensche approximiert, in größerer Entfernung vom Kern fällt aber die Hartreesche Verteilung schneller auf 0 ab. Dieser Umstand könnte durchaus die Resultate beeinflussen, was auch tatsächlich der Fall ist, denn der Betrag sowohl von W_E als von W_F verkleinert sich. Die Summe $W_E + W_F$ ändert sich aber nur sehr wenig, was bedeutet, daß sich die ganze Gitterenergie nur wenig ändert. Man erhält für die Gitterkonstante ein besseres Resultat, für die Gitterenergie aber einen um $\sim 1\%$ schlechteren Wert als in II. Die Kompressibilität ergibt sich gerade so groß als in II. Die Wichtigkeit der Neuberechnung der Konstanten des metallischen Kaliums liegt darin, zu zeigen, daß unsere Methode die Bindung des metallischen Kaliums auch mit Benutzung der exakteren Hartreeschen Elektronenverteilung der Ionen erklären kann. Bevor wir zur Berechnung der Konstanten übergehen, möchten wir noch einige allgemeine Betrachtungen anstellen, welche unsere Methode betreffen.

§ 2. *Allgemeine Betrachtungen.*

In unserem Modell werden die Metallelektronen als frei betrachtet. Wie die Untersuchungen von Wigner und Seitz zeigen[1]), ist diese Annahme außerhalb der Atomrümpfe sehr gut gerechtfertigt. Im Innern der Atomrümpfe wird diese Annahme weniger gut zutreffen. Die Eigenfunktion der Metallelektronen zeigt aber, daß man auch im Innern der Atomrümpfe die Verteilung des Metallelektronengases im Mittel durch eine Konstante approximieren kann. In unserem Modell werden die Valenzelektronen wesentlich anders behandelt als die Rumpfelektronen und dies scheint uns durch die eben genannten Tatsachen gerechtfertigt. Eine andere statistische Methode wurde von Slater und Krutter ausgearbeitet[2]). Diese Methode unterscheidet sich von unserer hauptsächlich dadurch, daß dort die Metallelektronen nicht gesondert in Betracht gezogen werden und daß das Metall aus neutralen Atomen aufgebaut wird. Diese Methode gibt kein ausgesprochenes Minimum für die Wechselwirkungsenergie der Atome. Dies wird einerseits, wie auch Slater und Krutter bemerken, dadurch erklärt, daß bei ihnen U_K vernachlässigt wird, andererseits aber glauben wir, daß die Ursache teilweise auch darin liegen dürfte, daß die statistische Methode von Slater und Krutter eben wegen des statistischen Charakters, demzufolge alle Elektronen des Atoms auf die gleiche Weise behandelt werden, dem von Wigner und Seitz gefundenen Verhalten der Metallelektronen nicht genügend Rechnung tragen kann. Die von uns gemachten Annahmen geben natürlich auch nur eine erste Näherung, es dürfte aber zu keinen großen Schwierigkeiten führen, das Verhalten der Metallelektronen im Innern der Ionen besser zu approximieren.

Die Methode der freien Elektronen scheint eine Schwierigkeit zu haben. Es ist bekannt, daß, solange man nur U_F und U_A berücksichtigt für Dichten, für welche $\left(\frac{\Delta \Phi}{4\pi\varepsilon}\right)^{1/3} < \frac{1}{8{,}76\, a_H}$ ist, also bei raumzentrierten Gittern für $\delta > 11{,}0\, a_H$ die Spine der Metallelektronen umklappen würden, wodurch sich die Ausdrücke von U_F und U_A sprunghaft ändern würden[3]). Bei der Anwendung unserer Methode auf Cs, welches eine sehr große Gitterkonstante hat, würde diese Schwierigkeit scheinbar schon auftreten. Dieses Umklappen der Spine findet jedoch nicht statt, die Umklappung erfolgt nämlich nur dann, wenn man für die Metallelektronen nur U_F und U_A in Betracht zieht. Wenn man aber zu diesen Energietermen noch die negative Energie U_K

[1]) E. Wigner u. F. Seitz, Phys. Rev. (2) **46**, 509, 1934. — [2]) J. C. Slater u. H. M. Krutter, ebenda (2) **47**, 559, 1935. — [3]) H. Bethe, Geiger-Scheels Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/2. S. 485.

hinzunimmt, welche nur bei der Antiparallelstellung der Spine auftritt, so erfolgt, wie man leicht nachrechnet, die Umklappung der Spine nicht, da wegen U_K eben die Antiparallelstellung der Spine bevorzugt wird. Es hat also keine Schwierigkeit, unsere Methode auch auf Cs anzuwenden.

Nach diesen Betrachtungen möchten wir noch ein anderes Problem erörtern, und zwar die Nichtexistenz eines metallischen Zustandes des festen Wasserstoffs. Das H-Atom zeigt im gewissen Sinne eine ähnliche Struktur als die Alkalien. Der Unterschied liegt nur darin, daß das H-Atom aus einem bloßen Kern und einem Valenzelektron besteht, während bei den Alkalien den Kern noch eine oder mehrere abgeschlossene Elektronenschalen umgeben, außerhalb deren sich das Valenzelektron anlagert. Man könnte nach unserer Methode erwarten, daß ein metallischer Zustand des festen H, also ein Metall, welches aus einfach geladenen bloßen Kernen, und einem konstant verteilten Elektronengas besteht, stabil ist. Und zwar scheint dies um so mehr wahrscheinlich, da bei H wegen des Fehlens des Atomrumpfes die Summe $W_E + W_F$, welche eine Abstoßungsenergie geben würde, wegfällt. Dies müßte man als einen Mißerfolg unserer Methode betrachten, denn daraus würde folgen, daß ein metallischer Zustand des H existiert im größten Gegensatz zu dem experimentellen Befund, nach welchem das H ein zweiatomiges Gas ist, welches bei genügend tiefen Temperaturen in ein von van der Waalsschen Kräften zusammengehaltenes typisches Molekülgitter übergeht. Man kann aber mit unserem Modell sehr leicht zeigen, daß ein metallischer Zustand des H nicht stabil sein kann. Wir führen die Rechnung nur für den raumzentrierten Typus durch, für andere Gittertypen ist die Rechnung ganz analog. Für die Gitterenergie im raumzentrierten Typus hätte man für H

$$U = U_C + U_F + U_A + U_K. \tag{13}$$

Die übrigen Glieder in (12) fallen bei H weg, da diese ausschließlich durch die räumliche Ausdehnung bzw. Wechselwirkung der Rümpfe bedingt sind. Um die Rechnungen möglichst zu vereinfachen, approximieren wir U_K in dem für die Rechnung wichtigen Gebiet ($\delta = 2\,a_H$ bis $5\,a_H$) durch folgende einfache Formel:

$$U_K = -\frac{0{,}030\,\varepsilon^2}{\delta} - 0{,}0300\,\frac{\varepsilon^2}{a_H}. \tag{14}$$

Dadurch vereinfacht sich U nach Zusammenziehen der entsprechenden Glieder folgendermaßen:

$$U = -\frac{2{,}7803\,\varepsilon^3}{\delta} + \frac{4.5547\,\varepsilon^2\,a_H}{\delta^2} - 0{,}0300\,\frac{\varepsilon^2}{a_H}.$$

Das dem Minimum von U entsprechende δ wird durch folgende Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}\,U}{\mathrm{d}\,\delta} = \frac{2{,}7803\,\varepsilon^2}{\delta^2} - \frac{9{,}1094\,\varepsilon^2\,a_H}{\delta^3} = 0$$

festgelegt, woraus man

$$\delta_0 = 3{,}28\,a_H$$

erhält. Das Minimum der Gitterenergie ergibt sich also zu

$$U = -\frac{2{,}7803\,\varepsilon^2}{\delta_0} + \frac{4{,}5547\,\varepsilon^2\,a_H}{\delta_0^2} - 0{,}0300\,\frac{\varepsilon^2}{a_H} = -0{,}4543\,\frac{\varepsilon^2}{a_H}. \quad (15)$$

Diese Energie wäre also pro Atom nötig, um das Gitter in Kerne und freie Elektronen zu zerlegen. U ist aber bedeutend kleiner als die Ionisierungsenergie des H-Atoms, welche $-0{,}5\,\varepsilon^2/a_H$ beträgt. Daraus folgt, daß bei H die Sublimationswärme gerade das entgegengesetzte Vorzeichen hat, als es bei einem stabilen Gebilde sein muß. Bei dem Zusammentreten der H-Atome zu einem Metall würde also keine Energie frei werden, sondern man müßte dem Gitter, um es zusammenzuhalten, Energie zuführen, und zwar pro Atom eine größere Energie als

$$-0{,}4543\,\frac{\varepsilon^2}{a_H} - \left(-0{,}5\,\frac{\varepsilon^2}{a_H}\right) = +0{,}0457\,\frac{\varepsilon^2}{a_H} = 1{,}24\ \text{e-Volt}.$$

Hierzu kommt noch, daß das H ein zweiatomiges Gas ist, dessen Dissoziationsenergie pro Molekül 4,34 e-Volt beträgt. Zur Überführung des H vom Gaszustande in einen metallischen Zustand wäre also pro Atom eine größere Energie als $(1{,}24 + \frac{1}{2}\cdot 4{,}34)$ e-Volt $= 3{,}41$ e-Volt nötig. Man kann die Rechnungen auf ganz ähnliche Weise für andere einfache Gitter durchführen und gelangt zu ganz analogen Resultaten. Daraus folgt, daß für H ein metallischer Zustand nicht existieren kann.

§ 3. Resultate für Kalium.

Nach den obigen allgemeinen Ausführungen möchten wir kurz die Resultate angeben und deren Berechnung schildern, welche wir für Kalium erzielten, indem wir für die Elektronenverteilung der Ionen die Hartreesche numerische Verteilungsfunktion[1]) benutzten. Die Berechnung von W_E ist auch mit der Hartreeschen Verteilung sehr einfach, da man aus den Hartreeschen Tabellen für $2Z_p$ die Abschirmungsfunktion $g(r)$ sehr einfach entnehmen kann. Die Berechnung von W_F ist mit den numerischen Tabellen von Hartree bedeutend mühsamer. Man kann aber hier einige

[1]) D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) **143**, 506, 1934.

Vereinfachungen durchführen. In $W_F^{(\tau_2)}$ ist das erste Glied, welches den ausschlaggebenden Teil von $W_F^{(\tau_2)}$ ausmacht, zu $\int_{r_0}^{\infty} \Delta\varphi(r)\, r^2\, dr$ proportional, was gerade die außerhalb der Kugel vom Radius r_0 liegende Elektronenladung des Ions gibt. Da in der Nähe des stabilen Gleichgewichtsabstandes $\Delta\Phi$ sehr klein ist, sieht man aus Gleichung (10) leicht ein, daß dort r_0 ziemlich groß ($\sim 3{,}3\, a_H$) wird. Demzufolge ist die Elektronenladung des Ions außerhalb dieser Kugel gegenüber der gesamten Elektronenladung des Ions in der Nähe der Gleichgewichtslage verschwindend klein, so beträgt diese z. B. in unserem Falle nur $\sim 0{,}7\,\%$ der gesamten Elektronenladung. Daraus folgt, wie eine einfache Rechnung zeigt, daß man in der Nähe der stabilen Gleichgewichtslage $W_F^{(\tau_2)}$ neben $W_F^{(\tau_1)}$ ganz vernachlässigen kann. Man hat also nur $W_F^{(\tau_1)}$ zu berechnen. Die Berechnung des ersten Gliedes von $W_F^{(\tau_1)}$ ist ziemlich mühsam und wird im Anhang 2 kurz besprochen.

Die Gitterenergie des K wurde nach Formel (12) berechnet mit Vernachlässigung der letzten drei Glieder auf der rechten Seite. In Tabelle 1 sind die Glieder W_E und W_F und ihre Summe $W_E + W_F$ in ε^2/a_H-Einheiten angegeben, welche in unserer Näherung die von dem Eindringen des Metallelektronengases in die Atomrümpfe resultierende Energie gibt. In der nächsten Näherung hätte man diese noch mit W_A zu ergänzen, auf deren Berechnung wir in einer anderen Arbeit zurückkommen möchten. Wie man aus Tabelle 1 sieht, nimmt der Betrag von $W_E + W_F$ mit abnehmendem δ schnell zu, was erforderlich ist, da sonst die Metallelektronen in die Atomrümpfe stürzen würden. Das Vorzeichen von $W_E + W_F$ ist in der Nähe der Gleichgewichtslage positiv, bei Hinzunahme des negativen Energietermes W_A würde sich allerdings der Betrag der aus dem Eindringen des Metallelektronengases in die Atomrümpfe resultierenden Gesamtenergie verkleinern.

Tabelle 1.

δ	$8{,}0\, a_H$	$9{,}0\, a_H$	$10{,}0\, a_H$	$11{,}0\, a_H$	$12{,}0\, a_H$
W_E	$-0{,}1865$	$-0{,}1310$	$-0{,}0955$	$-0{,}0718$	$-0{,}0553$
W_F	$+0{,}3269$	$+0{,}2367$	$+0{,}1765$	$+0{,}1350$	$+0{,}1056$
$W_E + W_F$	$+0{,}1404$	$+0{,}1057$	$+0{,}0810$	$+0{,}0632$	$+0{,}0503$

In Tabelle 2 sind die einzelnen Energieterme der gesamten Gitterenergie und diese selbst in ε^2/a_H-Einheiten angegeben. Wie man aus der Tabelle sieht, liegt das Minimum von U in der Nähe von $10{,}0\, a_H$. Eine genauere Berechnung gibt für die Gitterkonstante in der stabilen Gleich-

Tabelle 2.

δ	$8{,}0\ a_H$	$9{,}0\ a_H$	$10{,}0\ a_H$	$11{,}0\ a_H$	$12{,}0\ a_H$
U_C	$-0{,}2275$	$-0{,}2022$	$-0{,}1820$	$-0{,}1654$	$-0{,}1516$
U_F	$+0{,}0712$	$+0{,}0562$	$+0{,}0455$	$+0{,}0376$	$+0{,}0316$
U_A	$-0{,}1163$	$-0{,}1034$	$-0{,}0931$	$-0{,}0846$	$-0{,}0776$
U_K	$-0{,}0324$	$-0{,}0307$	$-0{,}0292$	$-0{,}0278$	$-0{,}0266$
W_E+W_F	$+0{,}1404$	$+0{,}1057$	$+0{,}0810$	$+0{,}0632$	$+0{,}0503$
U	$-0{,}1646$	$-0{,}1744$	$-0{,}1778$	$-0{,}1770$	$-0{,}1739$

gewichtslage $\delta_0 = 10{,}1\ a_H$. Für die Gitterenergie pro Ion ergibt sich $-0{,}1778\ \frac{\varepsilon^2}{a_H}$, die Gitterenergie als Funktion von δ ist in Fig. 1 dargestellt[1]). Wenn man aus U die Ionisierungsspannung des freien Atoms, welche $-0{,}1596\ \frac{\varepsilon^2}{a_H}$ beträgt, abzieht, erhält man die Sublimationswärme S des K. Außerdem wurde noch die Kompressibilität des K bestimmt, welche wir mit k bezeichnen und welche folgendermaßen definiert ist

$$\frac{1}{k} = \frac{2}{9\,\delta_0}\left(\frac{\mathrm{d}^2 U}{\mathrm{d}\,\delta^2}\right)_{\delta=\delta_0}. \tag{16}$$

Bei der Berechnung von k wurden in U die Energieanteile $W_F^{(r_2)}$, W_A, V und V_P ebenfalls vernachlässigt.

Alle diese Konstanten sind in der dritten Spalte der Tabelle 3 angegeben, wobei wir bemerken, daß wir δ_0 in Å-Einheiten umrechneten. Die Werte von U und S sind in kalorische Einheiten umgerechnet und beziehen sich auf ein Mol. Zum Vergleich geben wir in der zweiten Spalte der Tabelle 3 auch jene Resultate an, welche wir in II. berechneten, wobei wir für die Elektronenverteilung der Ionen die Lenz-Jensensche Verteilungsfunktion benutzten. In der vierten Spalte sind die auf experimentellem Wege bestimmten Konstanten angegeben[2]).

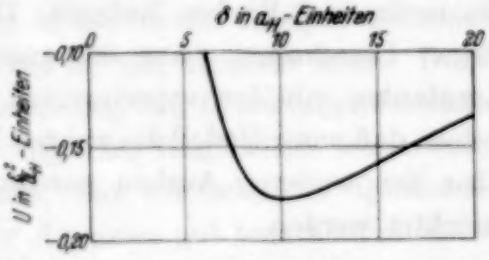


Fig. 1.

[1]) Mit Berücksichtigung der Wechselwirkungsenergie der Ionen $V + V_P$ würde die Energiekurve im Gebiet $\delta < 8{,}0\ a_H$ etwas steiler ansteigen als in Fig. 1. Dieses Gebiet ist jedoch von keiner Bedeutung. — [2]) Bezüglich der Arbeiten, der diese entnommen sind, und bezüglich der Umrechnung der experimentell bestimmten Gitterkonstante und Kompressibilität auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur verweisen wir auf I.

Tabelle 3.

	Theorie		Experiment
	Mit der Lenz-Jensenschen Verteilung	Mit der Hartreeschen Verteilung	
δ_0	5,43 Å	5,37 Å	5,15 Å
U	112,4 kcal/Mol	111,1 kcal/Mol	126,2 kcal/Mol
S	12,7 kcal/Mol	11,4 kcal/Mol	26,5 kcal/Mol
k	$2{,}6 \cdot 10^{-11}$ cm²/dyn	$2{,}6 \cdot 10^{-11}$ cm²/dyn	$2{,}0 \cdot 10^{-11}$ cm²/dyn

Die Resultate sind durchaus befriedigend, denn die Gitterkonstante und die Kompressibilität ergeben sich etwas zu groß, während man für die Gitterenergie und Sublimationswärme zu kleine Werte erhält im besten Einklang mit dem Umstand, daß wir die negative Energie W_A vernachlässigt haben. Für die Gitterkonstante erhielten wir hier ein besseres Resultat als in II., der theoretische Wert ist hier nur um 4,3% größer als der experimentell bestimmte. Für U und S ergeben sich etwas kleinere Werte als in II., während man für k dasselbe Resultat als in II. erhält.

Daß die theoretisch bestimmte Sublimationswärme um mehr als die Hälfte zu klein ist, kommt daher, daß wir hier in erster Linie U berechneten und wir S als Differenz zweier großer Zahlen erhielten. Die Vernachlässigung von W_A bedeutet für U nur einen kleinen Fehler, für S wächst aber der relative Fehler rund auf das Fünffache. Es ist zu erwarten, daß die Mitberücksichtigung von W_A für S ein wesentlich besseres Resultat liefert.

Unser Modell gibt also auch mit Benutzung der Hartreeschen Eigenfunktion für die Elektronenverteilung der Ionen eine Erklärung der Kohäsion des metallischen Kaliums. Dies zu zeigen, war eben der Zweck der obigen Berechnung. Aus der guten Übereinstimmung der berechneten Konstanten mit den experimentell bestimmten können wir den Schluß ziehen, daß unser Modell die wahren Verhältnisse ziemlich gut approximiert. Über den weiteren Ausbau unserer Methode soll in folgenden Arbeiten berichtet werden.

Anhang.

1. Eine Abschätzung von U_C. Da die Energie U_C in unserer Methode eine wichtige Rolle spielt, geben wir hier eine sehr einfache Abschätzung von U_C, welche den exakten Wert sehr gut annähert. U_C setzt sich aus zwei Teilen zusammen, erstens aus der elektrostatischen Wechselwirkung des punktförmigen einfach geladenen positiven Ionengitters mit dem gleichmäßig verteilten negativen Elektronengas, und zweitens aus der gegenseitigen elektrostatischen Wechselwirkung der Metallelektronen. Um U_C zu berechnen, approximieren wir nach Wigner und Seitz die ein Ion bzw.

Elektron enthaltende Elementarzelle durch eine Kugel vom gleichen Volumen, wobei die in der Kugel befindliche negative Ladung die positive Ionenladung neutralisiert. Da die ein Ion enthaltende Elementarzelle sehr gut durch die Kugel vom gleichen Volumen approximiert wird, braucht man nur die elektrostatische Gesamtenergie dieser Kugel zu berechnen. Wenn wir die Entfernung vom Kern mit r, den Radius der Kugel mit r_s bezeichnen, so wird in der Entfernung r vom Kern das Potential des einfach geladenen Ions ε/r und das der negativ geladenen Kugel

$$-\frac{1}{2}\,\Delta\Phi\left(r_s^2-\frac{r^2}{3}\right).$$

Daraus erhält man für U_C folgenden Näherungswert:

$$U_C=-\int_0^{r_s}\left[\frac{\varepsilon}{r}-\frac{1}{4}\,\Delta\Phi\left(r_s^2-\frac{r^2}{3}\right)\right]\Delta\Phi\,r^2\,\mathrm{d}r=-\frac{9}{10}\,\frac{\varepsilon^2}{r_s}=-\frac{1{,}8279\,\varepsilon^2}{\delta}.$$

wobei wir den Zusammenhang $\frac{4\pi r_s^3}{3}=\frac{\delta^3}{2}$ benutzten. Der Betrag dieses Resultates ist nur um 0,46% größer als der Betrag des mit der Appell-Madelungschen Methode berechneten exakten Wertes.

2. *Berechnung des Integrals* $L=\int_0^{r_0}[\Delta\varphi(r)]^{2/3}\,r^2\,\mathrm{d}r$ *aus den Hartreeschen Tabellen.* In den Hartreeschen Tabellen ist die Elektronenladung bzw. Quadrat der Eigenfunktionen angegeben, welche sich zwischen zwei konzentrischen Kugelflächen befindet, deren Mittelpunkt im Kern liegt. Die Entfernung der Kugelflächen beträgt in den für das Integral wichtigen, mittleren Entfernungen vom Kern $0{,}2\,a_H$, ist also ziemlich klein. Dieser Umstand gestattet eine sehr genaue Berechnung von L, die folgendermaßen durchgeführt wurde. Die Elektronenladung einer Kugelschale wurde durch das Volumen der Kugelschale dividiert, das 4π-fache des Quotienten gibt in der betreffenden Kugelschale für $\Delta\varphi$ einen gut brauchbaren Mittelwert. Bei der Bestimmung der oberen Grenze r_0 des Integrals kommt es auf eine möglichst genaue Bestimmung von $\Delta\varphi$ an. Es wurde angenommen, daß der in einer Kugelschale auf die eben angegebene Weise definierte Mittelwert von $\Delta\varphi$ mit dem Wert identisch ist, welchen $\Delta\varphi$ im Halbierungspunkte der Entfernung der beiden die Kugelschale begrenzenden Kugelflächen annimmt, was wegen der relativ kleinen Entfernung der Kugelflächen ebenfalls eine sehr gute Approximation ist. Auf diese Weise konnte $\Delta\varphi$ für mehrere r bestimmt werden, in den zwischenliegenden Gebieten wurde graphisch interpoliert. r_0 konnte dann aus Gleichung (10) auf

graphischem Wege sehr einfach bestimmt werden. Bei der Berechnung von L brauchten wir ebenfalls den vorhin definierten Mittelwert von $\Delta\varphi$. Die $^2/_3$-te Potenz von $\Delta\varphi$ wurde mit dem Volumen der betreffenden Kugelschale multipliziert und dann über alle Kugelschalen zwischen $r = 0$ und $r = r_0$ summiert. Da natürlich r_0 im allgemeinen nicht mit den Radien jener Kugelflächen übereinstimmt, welche die Kugelschale begrenzen, so hat man die Integration auch auf einen Bruchteil einer Kugelschale auszudehnen, was wir graphisch durchführten. Wie eine sorgfältig durchgeführte Schätzung zeigt, ist das auf diese Weise berechnete Integral in der Nähe des Energieminimums nur um höchstens 0,8% vom exakten Wert verschieden. Die Rechnungen kann man also mit den Hartreeschen Tabellen sehr genau durchführen, obwohl sie natürlich viel mühsamer sind, als mit der analytischen Lenz-Jensenschen Verteilungsfunktion.

Dem ungarischen Kultusministerium bin ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums zu großem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. E. Wigner danke ich für wertvolle Diskussionen. Herrn Prof. Dr. R. Ortvay möchte ich für sein stetes Interesse und dauernde Förderung meiner Arbeit meinen Dank aussprechen.

Budapest, Institut für theoret. Physik der Universität, Februar 1936.

Lichtelektrische Empfindlichkeit von Palladium-Silberlegierungen, die mit Wasserstoff gesättigt sind.

Von **F. Krüger** und **W. Kallenbach** in Greifswald.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 25. Februar 1936.)

Es wurde die lichtelektrische Empfindlichkeit an Palladium-Silberlegierungen, die nach etwa 30stündiger Wasserstoffbeladung weitgehend gesättigt waren, sowohl im unzerlegten wie im spektral zerlegten Lichte gemessen. Die erhaltenen Kurven zeigen ein Hauptmaximum bei einer Legierung von 20% Silber und ein Nebenmaximum bei einer Legierung von 60 bis 65% Silber. Diese Lage, vor allem die des Hauptmaximums, stimmt völlig überein mit der der Wasserstoffabsorption, wie sich aus neuen, noch nicht veröffentlichten Messungen der Wasserstoffabsorption durch elektrische Beladung dieser Legierungen bei sehr langer Beladung ergeben hat. Es fallen also doch im Gegensatz zu der Annahme von Schniedermann diese Maxima der lichtelektrischen Empfindlichkeit (wie auch des Thermostroms) und der Wasserstoffabsorption zusammen. Die schon durch Messungen von Schniedermann mit gefilterter Strahlung widerlegte Vermutung Guddens, daß das Maximum der lichtelektrischen Empfindlichkeit bei den Palladium-Silberlegierungen durch Verschiebung der Grenzwellenlänge bei den wasserstoffbeladenen Legierungen über 3130 Å hinaus bedingt sei, wird hier noch durch die Messungen mit spektral zerlegter Strahlung, welche dieselben Kurven wie die mit unzerlegter Strahlung ergeben, als unzutreffend erwiesen.

1. Einleitung. An den Messungen von Krüger und Ehmer[1]), welche einen Parallelismus der lichtelektrischen Empfindlichkeit mit dem Wasserstoffgehalt von Palladium-Silberlegierungen fanden, ist von zwei Seiten Kritik geübt worden:

Gudden[2]) glaubt, man könne die Kurven ohne weiteres als Verschiebung von λ_0, der langwelligen Grenze des lichtelektrischen Effektes, lesen und die Unregelmäßigkeiten bei 30 und 50% Silber dadurch erklären, daß zwischen 30 und 50% Silber λ_0 über eine sehr intensive Hg-Linie (etwa 3130 Å) hinwegrückt.

Schniedermann[3]) andererseits erhebt gegen den Schluß auf einen Parallelismus zwischen dem Wasserstoffgehalt und dem lichtelektrischen Effekt der Palladium-Silberlegierungen den Einwand, daß die Kurve der Wasserstoffaufnahme durch die Palladium-Silberlegierungen bei Zimmertemperatur kein Maximum zeige, sondern vielmehr mit steigendem Silbergehalt einen schnellen linearen Abfall, während doch die lichtelektrische Empfindlichkeit ebenso wie die Thermokraft[4]) ein ausgesprochenes Maximum bei einer Legierung mit etwa 40% Silber besitze.

---

[1]) F. Krüger u. A. Ehmer, ZS. f. Phys. **14**, 1, 1923. — [2]) B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, S. 63. Berlin, J. Springer, 1928. — [3]) J. Schniedermann, Ann. d. Phys. (5) **13**, 761, 1932. — [4]) R. Nübel, ebenda **9**, 826, 1931.

Der erste Einwand läßt sich widerlegen, wie hier gezeigt werden wird, durch Messungen der lichtelektrischen Empfindlichkeit mit spektral zerlegter Strahlung, der zweite durch die Konstatierung der Tatsache, daß nur bei zu kurzer Beladung ein linearer Abfall der Wasserstofflöslichkeit bei den Palladium-Silberlegierungen gefunden wird, bei hinreichend langer aber selbst bei dickeren Drähten auch bei Zimmertemperatur ein ganz ausgesprochenes Maximum bei den Palladium-Silberlegierungen allerdings bei etwa 20% Silber (und ein schwächeres bei 45% Silber) gefunden wird.

2. Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung war im allgemeinen dieselbe wie in der Arbeit von Krüger und Ehmer (l. c.). Die Meßzelle zeigt Fig. 1; sie besteht aus dem Messingkörper M, dem Glasrohr G und dem

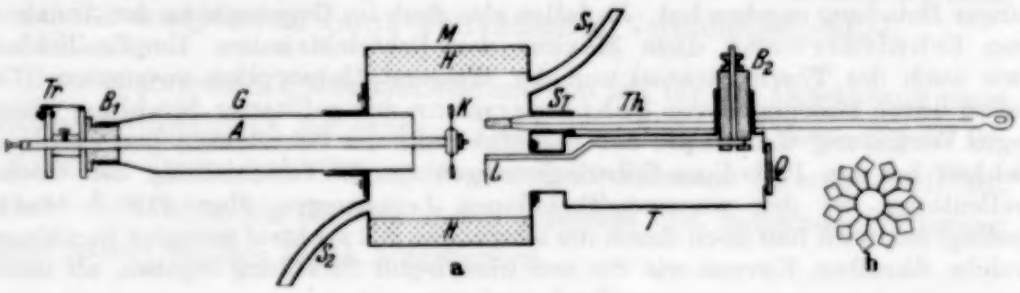


Fig. 1. Meßzelle.

Messingtubus T. Der Zylinder M ist von einem in Asbest eingewickelten elektrischen Heizkörper H umgeben. Die Stützen S_1 und S_2 dienen zur Ein- bzw. Ausleitung des Wasserstoffs. Der Stutzen S_T trägt das Quecksilberthermometer Th. Am Ende des Glastubus G ist der Bernsteinkopf B_1 eingekittet, durch dessen Mitte die Messingachse A hindurchgeführt ist, die mittels der Trommel T_r sprungweise drehbar ist. An dem Ende dieser Achse sitzt der Kranz K mit den quadratischen Blechen der Legierungen, die eine Seitenlänge von 8 mm und eine Dicke von einigen Zehnteln Millimeter haben; der Kranz ist in Fig. 1 b besonders dargestellt. Der Tubus T ist am Ende durch eine mit weißem Siegellack aufgekittete Quarzplatte Q verschlossen. Durch die Bernsteindurchführung geht ein vernickelter Eisenstab zu einem dicken Draht, der an seinem Ende die Lochblende L trägt; diese dient zugleich als Auffangelektrode für die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen. Die Ansätze G und T sind mit einem Kitt aus Bleiglätte und Glycerin abgedichtet.

Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen, durch ein Glasrohr mit Glaswolle geleitet, dann durch eine Waschflasche mit verdünnter Salzsäure und schließlich durch ein Rohr mit Calciumchlorid und ein Rohr mit Phosphorpentoxyd.

Als Elektrometer diente ein solches von Dolezalek mit einem parallel geschalteten Hochohmwiderstand von 4,4. 10^8 Ohm, so daß ein stationärer Ausschlag gemessen werden konnte. Die Empfindlichkeit betrug bei 2 m Skalenabstand 4730 Skalenteile pro Volt.

Die Quarzquecksilberlampe brannte mit einer konstanten Stromstärke von 2,5 Amp. Das Licht fiel durch eine Kreislochblende mit einem Durchmesser von 6 mm und eine Quarzlinse auf das jeweils untersuchte Blech, auf dem die Lampe ein Bild von 4 mm Durchmesser entwarf.

3. Messungen. Nachdem 20 Minuten lang ein kräftiger Wasserstoffstrom durch die Zelle geleitet war, wurde der Heizstrom (1,45 Amp.) eingeschaltet. Die Temperatur stieg bis auf 170° C. Nun wurde eine Anzahl von Beladungen mit Wasserstoff durchgeführt, die erste anderthalb Stunden lang, die späteren je 6 bis 7 Stunden lang. Die Messungen wurden erst nach völligem Erkalten der Apparatur, meist erst am folgenden Tage, etwa 10 bis 12 Stunden nach der letzten Beladung vorgenommen.

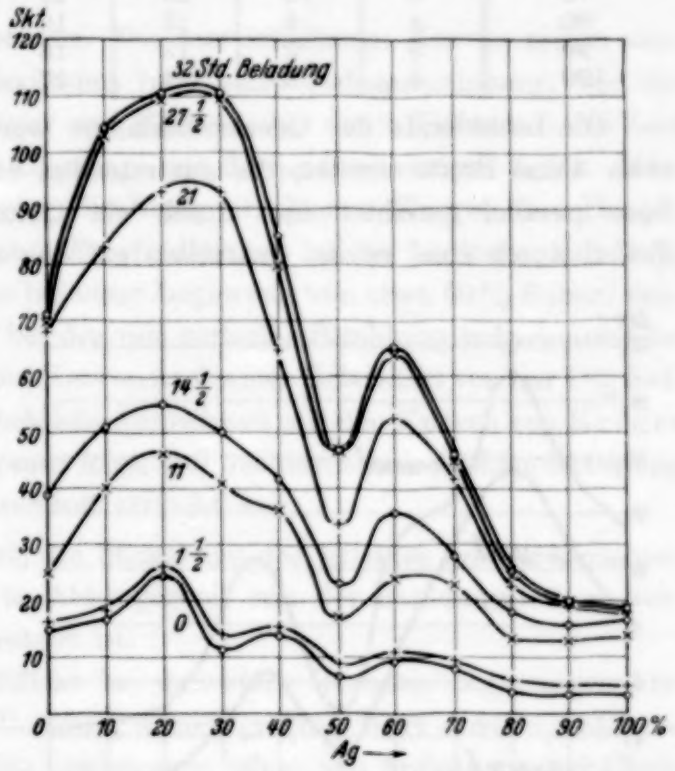


Fig. 2. Photoeffekt wasserstoffbeladener Pd-Ag-Legierungen in Abhängigkeit von der Konzentration.

Die Quecksilberlampe wurde 25 bis 30 Minuten vor Beginn der Messungen eingeschaltet, damit sie dann konstant brannte. Es wurde zunächst mit unzerlegtem Licht der Quecksilberlampe gemessen. Die Resultate enthält die Tabelle 1, ihre graphische Darstellung Fig. 2. In der Tabelle bedeutet „Reduzierte Beladungszeit in Stunden" die Zeit vom Einschalten bis zum Ausschalten des Heizstromes, vermindert um eine halbe Stunde, um der Anheizzeit bis auf etwa 150° C, während der die Wasserstoffaufnahme nur gering ist, Rechnung zu tragen.

Die Kurven lassen die Steigerung des Effektes mit der Zunahme der Wasserstoffbeladung deutlich erkennen. Aus dem Zusammenfall der beiden

letzten Kurven ist zu schließen, daß Sättigung erreicht ist, da keine weitere Steigerung des Effektes mehr auftritt. Nunmehr wurden Messungen im spektral zerlegten Licht vorgenommen.

Tabelle 1.

% Ag	Reduzierte Beladungszeit in Stunden						
	0	1,5	11	14,5	21	27,5	32
0	15	16	26	39	68	70	71
10	17	18	40	51	83	103	104
20	25	26	46	55	93	109	110
30	12	14	41	50	93	110	111
40	14	15	36	42	65	80	85
50	7	8	17	23	34	47	47
60	10	11	24	36	53	64	65
70	8	10	23	28	42	45	46
80	4	6	13	18	23	24	24
90	3	5	13	16	19	20	20
100	3	5	14	17	18	19	19

Die Lochblende der Quecksilberlampe wurde durch einen Spalt von etwa 4 mm Breite ersetzt, die austretenden Strahlen durch eine Quarzlinse parallel gerichtet und durch ein Quarzprisma spektral zerlegt, darauf durch eine zweite Quarzlinse auf den etwa $^1/_2$ mm breiten Spalt geworfen. Durch Verschieben der zweiten Linse in der Ebene senkrecht zur Hauptachse konnte die jeweils gewünschte Wellenlänge eingestellt werden. Die aus dem Spalt austretenden Strahlen wurden durch eine dritte Quarzlinse auf die jeweils untersuchte Legierung in der Zelle geworfen. Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit wurde hier an Stelle des Hochohmwiderstandes von $4{,}4 \cdot 10^8$ Ohm ein solcher von $2 \cdot 10^9$ Ohm benutzt. Es wurden dann Meßreihen bei drei verschiedenen Wellenlängen durchgeführt, die erste bei der violetten Linie $\lambda = 4670$ Å, die zweite bei der ultravioletten

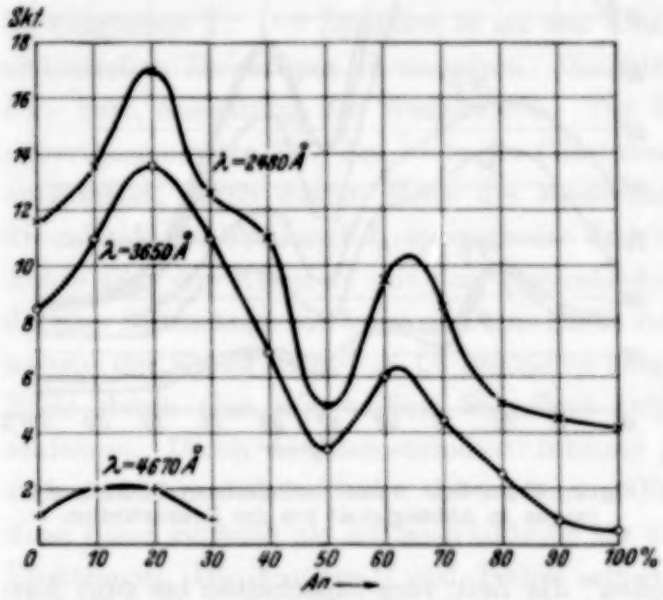


Fig. 3. Photoeffekt wasserstoffbeladener Pd-Ag-Legierungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Linie $\lambda = 3615$ Å und die dritte bei der ultravioletten Linie $\lambda = 2480$ Å. Die Bleche waren 32 Stunden lang beladen, also mit Wasserstoff gesättigt. Die Meßresultate gibt die Tabelle 2 sowie die Fig. 3 wieder.

Tabelle 2.

% Ag	Wellenlänge in Å			% Ag	Wellenlänge in Å		
	4670	3650	2480		4670	3650	2480
0	1	8,5	11,5	60	—	6	9,5
10	2	11	13,5	70	—	4,5	8,5
20	2	13,5	17	80	—	2,5	5
30	1	11	12,5	90	—	1	4,5
40	—	7	11	100	—	0,5	4
50	—	3,5	5				

4. Diskussion der Ergebnisse. Die hier erhaltenen Kurven zeigen eine andere Lage des Hauptmaximums (und eines Nebenmaximums) wie die früheren Kurven von Krüger und Ehmer, bei deren Versuchen die Zeit der thermischen Beladung allerdings nur 2 Stunden betragen hatte. Hier liegt bei den mit unzerlegter Strahlung erhaltenen Kurven das Hauptmaximum der lichtelektrischen Empfindlichkeit bei der Legierung mit 20% Silber, ein zweites kleineres bei einer Legierung von etwa 60% Silber; dasselbe ist sehr nahezu auch bei den mit zerlegter Strahlung aufgenommenen Kurven der Fall. Nur bei den Kurven nach einer Beladezeit von nur $1^1/_2$ Std. ist, wie Fig. 2 zeigt, eine erhebliche Ähnlichkeit mit den Kurven von Krüger und Ehmer vorhanden, woraus folgt, daß bei diesen keine völlige Sättigung der Legierungen mit Wasserstoff erreicht war.

Es ist noch interessant, die Steigerung des Effektes an den einzelnen Blechen der Legierungen in Abhängigkeit von der Beladungszeit zu verfolgen, die in Fig. 4 dargestellt ist.

Man sieht, daß der Effekt bei den stark lösenden Legierungen erst nach 12- bis 14stündiger Beladung seinen größten Wert erreicht, während er bei den schwach lösenden Legierungen schon von Anfang an verhältnismäßig groß ist. Nach einer Beladungszeit von 14 Stunden, nach der die Kurve für das reine Palladium gerade eine merkliche Steigerung erkennen läßt, biegt die Kurve für das reine Silber schon zur Sättigung um. Aber auch bei den stark lösenden Legierungen ist die zeitliche Zunahme des Effektes eine verschiedene. So zeichnet sich die 30%ige Legierung durch eine am Anfang recht langsame, später ziemlich schnelle Zunahme aus, während bei der 40%igen Legierung während der ganzen Beladungszeit eine ziemlich gleichmäßige Zunahme zu beobachten ist. Dadurch werden

die Ergebnisse von Krüger und Ehmer verständlicher, die für die 40%ige Legierung ein Maximum und für die 30%ige ein Minimum des Effektes ergaben.

Die hier für den lichtelektrischen Effekt erhaltenen Resultate stimmen nun aber mit neuen Wasserstoffabsorptionsmessungen von Krüger und Nähring an Drähten von Palladium-Silberlegierungen, die demnächst

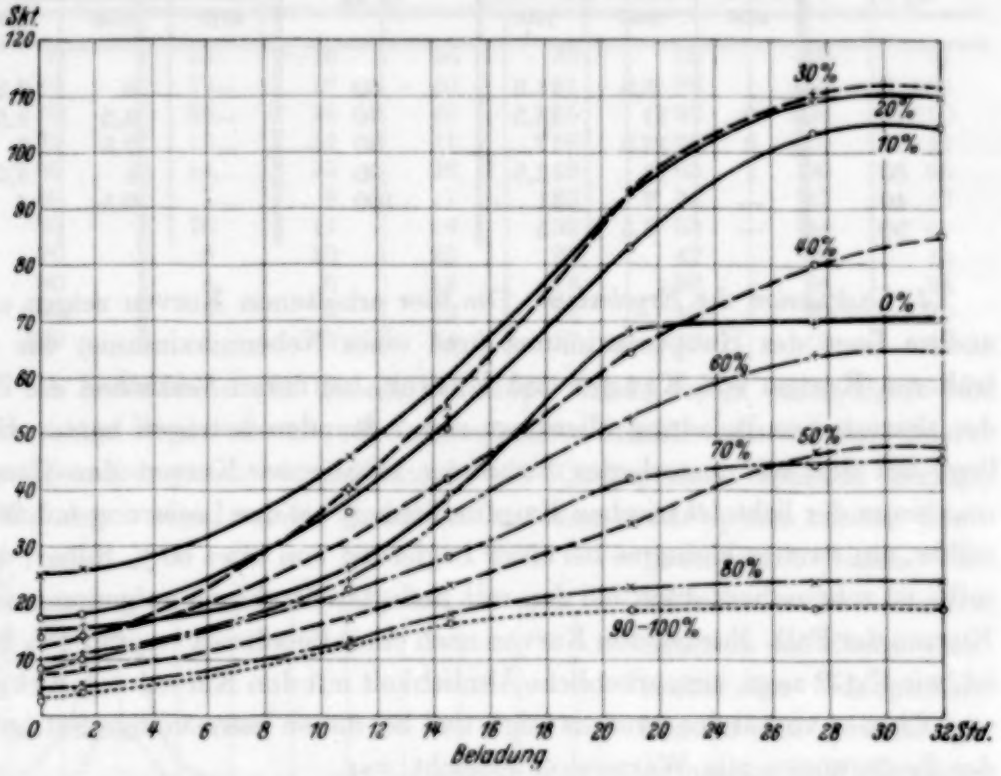


Fig. 4. Photoeffekt an den wasserstoffbeladenen Pd-Ag-Legierungen in Abhängigkeit von der Beladungsdauer.

veröffentlicht werden sollen, sehr gut überein. Die Drähte wurden elektrolytisch bei einer Anfangsstromstärke von 0,01 Amp. beladen. Die Ergebnisse der Messungen an einem Drahte von 0,1 mm Durchmesser sind in Fig. 5 wiedergegeben. Man ersieht daraus, daß bei Beladungszeiten bis zu etwa 10 Stunden eine einigermaßen lineare Abnahme der Absorption mit zunehmender Konzentration der Legierungen an Silber vorhanden ist, wie sie auch dem Kurvenverlauf in Fig. 2 der Arbeit von Schniedermann entspricht, wenngleich hier kleine Andeutungen von Maxima schon vorhanden sind. Bei einer Beladungszeit von $33^1/_2$ Stunden aber kommt ein deutliches Maximum bei der Legierung mit 20% Silber heraus, nach einer Beladung von $121^1/_2$ Stunden wächst es sich zu einem sehr hohen Maximum aus. Diese Lage des Maximums stimmt mit der von Coehn und

Jürgens[1]) gefundenen überein; Schniedermann findet an dieser Stelle ein wenig ausgeprägtes Nebenmaximum. Bei einer Legierung mit etwa 50% Silber scheint ein kleineres, sekundäres Maximum vorhanden zu sein. Daß diese Maxima erst nach so langer Beladungsdauer deutlich ausgeprägt erscheinen, liegt offenbar an der Kleinheit der Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in den Palladium-Silberlegierungen.

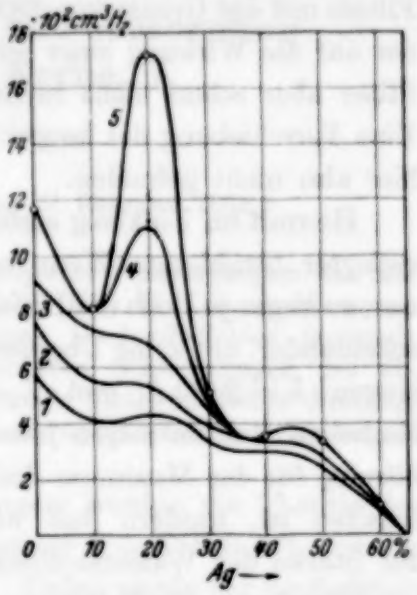


Fig. 5. H_2-Löslichkeit in den Pd-Ag-Legierungen nach Krüger und Nähring (Drahtdicke $d = 0{,}1$ mm).
Kurve 1: Beladungszeit 4 Std.
„ 2: „ $6^1/_2$ „
„ 3: „ $10^1/_2$ „
„ 4: „ $33^1/_2$ „
„ 5: „ $121^1/_2$ „

Man erkennt ohne weiteres die weitgehende Übereinstimmung der Lage des Hauptmaximums in der Kurve für die Wasserstoffabsorption nach $121^1/_2$ stündiger Beladung mit der Lage des Hauptmaximums der lichtelektrischen Empfindlichkeit; beide liegen bei der Legierung mit 20% Silber. Das Nebenmaximum des lichtelektrischen Effektes freilich liegt bei einer Legierung von 60 bis 65% Silber, während das wenig ausgeprägte Nebenmaximum der Wasserstoffabsorption bei einer Legierung von etwa 45 bis 50% Silber zu liegen scheint. Analog bezüglich des Hauptmaximums verhalten sich übrigens die Palladium-Goldlegierungen, bei denen nach hinreichend langer Beladungszeit ebenfalls ein ausgeprägtes Maximum bei einer Legierung von 20% Gold auftritt.

Was den oben erwähnten Einwand von Gudden betrifft, so ist er im wesentlichen schon durch die lichtelektrischen Messungen Schniedermanns mit gefilterter Strahlung erledigt. Schniedermann benutzte drei Filter von Schott, von denen die ersten beiden alles Licht unter 3000 Å, das dritte unter 2800 Å, also auch noch die starke Linie $\lambda = 2660$ Å abblendeten. Mit ihnen wurde untersucht, ob die Legierung (die Grenzwellenlänge des mit Wasserstoff nicht beladenen Palladiums liegt bei 2800 Å, die des nicht beladenen Silbers bei 2620 bis 2890 Å) durch Wasserstoffbeladung noch oberhalb von 3000 bzw. 2800 Å empfindlich werden, also, wie Gudden meint, bei ihnen die Grenzwellenlänge oberhalb dieser Grenzen liege, vor allem aber, ob die intensive Linie 3130 Å erreicht oder über-

[1]) A. Coehn u. H. Jürgens, ZS. f. Phys. **71**, 179, 1931.

schritten werde. Es ergab sich aber, daß die Legierungen von 20, 30, 40 und 50% Silber im beladenen Zustande keinen lichtelektrischen Effekt bei Anwendung der Filter mit der Grenze bei 3000 Å, bei Anordnung des Filters mit der Grenze von 2800 Å nur einen ganz kleinen Ausschlag zeigten, der auf die Wirkung einer schwachen Linie bei $\lambda = 2820$ Å, die von dem Filter aber schon nicht mehr ganz durchgelassen wird, zu schieben ist. Eine Verschiebung der langwelligen Grenze über $\lambda = 3130$ Å hinaus wurde hier also nicht gefunden.

Hiermit im Einklang stehen die hier angestellten Versuche mit spektral zerlegter Strahlung. Wenn auch die angewandte Spaltbreite recht groß war, so liegen ja doch die Linien des Quecksilberspektrums hinreichend weit auseinander, um keine Überdeckung zu ergeben. Die beiden für die Wellenlängen $\lambda = 2480$ Å und $\lambda = 3650$ Å erhaltenen, einander weitgehend ähnlichen Kurven zeigen jedenfalls, daß die von Gudden vermutete Erklärung für das Maximum des lichtelektrischen Effektes nicht aufrechtzuerhalten ist, sondern daß wirklich die lichtelektrische Empfindlichkeit der Stärke der Wasserstoffbeladung parallel geht.

Was ferner die Folgerung Schniedermanns betrifft, so ist zweifellos seine Behauptung zutreffend, „daß es für den Thermostrom sowohl wie für die lichtelektrische Empfindlichkeit nicht so sehr auf die ganze Wasserstoffmenge ankommt, sondern hauptsächlich auf die Konzentration des Gases in den Oberflächen". Irrtümlich aber ist seine Meinung, daß die von ihm untersuchten Legierungen auch im Innern gesättigt waren. Die von ihm angewandte Beladungszeit war zu kurz dazu. Daß Schniedermann ebenso wie früher Krüger und Ehmer ein Hauptmaximum der lichtelektrischen Empfindlichkeit bei einer Legierung von 40% Silber (bei einer Legierung von 20% ein Nebenmaximum) fanden, dürfte sich aus der verschiedenen Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme der verschiedenen Palladium-Silberlegierungen erklären, wie oben dargelegt ist.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

Zur Theorie der Streuung und Absorption von Teilchen durch Kerne. I.

Von **Theodor Sexl** in Wien.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Februar 1936.)

Kap. I: Die freien, ungedämpften und gedämpften Schwingungen des abgebrochenen Coulomb-Feldes (radioaktiver Zerfall); Kap. II: Die erzwungenen, ungedämpften Schwingungen des abgebrochenen Coulomb-Feldes (anomale Streuung); Kap. III: Die erzwungenen, gedämpften Schwingungen des abgebrochenen Coulomb-Feldes (Atomzertrümmerung); Mathematischer Anhang: Herleitung und Zusammenstellung der benutzten asymptotischen Entwicklungen.

In einigen früheren Arbeiten des Verfassers wurden die Theorie des radioaktiven α-Zerfalls[1]), der anomalen Streuung von Teilchen[2]) und die Theorie der Atomzertrümmung[3]) entwickelt. Dabei wurde der Einfachheit halber zunächst nur der Fall $l = 0$ behandelt (l = Drehimpulsquantenzahl). Im nachfolgenden soll nun die Theorie der genannten Erscheinungen auch für den Fall $l \neq 0$ gegeben werden. Die Theorie dieser Erscheinungsgruppe steht in enger Analogie zur Theorie der klassischen Beugungsprobleme[4]): Der Reihe nach sind 1. die freien ungedämpften und gedämpften Eigenschwingungen des abgebrochenen Coulomb-Feldes (radioaktiver Zerfall), 2. die erzwungenen ungedämpften Schwingungen (anomale Streuung) und 3. die erzwungenen gedämpften Schwingungen (Atomverwandlung) zu betrachten. Dabei wird die Theorie in weiten Grenzen keinerlei Voraussetzungen über den Potentialverlauf im Kerninnern zu machen brauchen. Das in früheren Arbeiten des Verfassers benutzte Modell des *linear* abgebrochenen Coulomb-Feldes wird auch hier zur Illustration der allgemeinen Formeln herangezogen. Daß die Theorie nicht nur für α-Teilchen, sondern auch in gleicher Weise für Neutronen[5]), Protonen, Deuteronen usw. gültig ist, braucht wohl kaum erwähnt zu werden. Die ausführliche numerische Auswertung der erreichten Resultate soll in einem zweiten Teil nachfolgen.

---

[1]) Th. Sexl, ZS. f. Phys. **56**, 62, 1929; **81**, 163, 1933. — [2]) Th. Sexl, Phys. ZS. **35**, 119, 1934; vgl. auch die vorläufige Mitteilung: E. Guth u. Th. Sexl, ZS. f. Phys. **66**, 557, 1930. — [3]) Th. Sexl, ebenda **87**, 105, 1933. — [4]) Man vergleicht am besten die schöne und durchsichtige Darstellung bei Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik **3**, 635—654, Leipzig und Berlin, W. de Gruyter, 1932. — [5]) Man beachte jedoch das in Kap. III, Fall I. Gesagte.

Kapitel I. Die freien, ungedämpften und gedämpften Eigenschwingungen des abgebrochenen Coulomb-Feldes (radioaktiver Zerfall).

Den Ausgangspunkt der Theorie bildet die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\Delta u + \frac{2\mu}{\hbar}\, i\, \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{2\mu}{\hbar^2}\, V u = 0,$$

wobei μ = reduzierte Masse.

Da V von der Zeit nicht abhängt, wird diese Differentialgleichung durch den Ansatz gelöst:

$$u = \psi(x\,y\,z)\, e^{-i\frac{E}{\hbar}t},$$

wo ψ der Gleichung genügt:

$$\Delta \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V)\,\psi = 0.$$

Da das abgebrochene Coulomb-Feld kugelsymmetrisch sein soll, führt man Polarkoordinaten r, ϑ, φ ein und erhält unter der Voraussetzung $\frac{\partial}{\partial \varphi} = 0$

$$\frac{1}{r^2 \sin\vartheta}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \sin\vartheta \frac{\partial \psi}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\sin\vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta}\right)\right\} + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V)\,\psi = 0.$$

Die Lösung dieser Gleichung lautet:

$$\psi = \frac{1}{r}\,\chi_l(r)\, P_l(\cos\vartheta)\,^1),$$

wobei $P_l(\cos\vartheta)$ die l-te nicht normierte, zonale (Legendresche) Kugelfunktion bedeutet und χ_l der Differentialgleichung genügt:

$$\frac{\mathrm{d}^2\chi_l}{\mathrm{d}r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left\{E - V - \frac{\hbar^2}{2\mu}\,\frac{l(l+1)}{r^2}\right\}\chi_l = 0.$$

Für den Innenraum, wo V irgendwie vorgegeben sein soll, sei die Lösung dieser Gleichung $\chi_l^{(i)}$. Die allgemeine Lösung für den Innenraum ist dann:

$$\psi_i = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{kr}\sum_{l=0}^{\infty} i^l\,(2l+1)\,A_l\,\chi_l^{(i)}(kr)\,P_l(\cos\vartheta),$$

mit $k = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}E}$.

---

[1]) N. B.: In der Gordonschen Bezeichnungsweise bedeutet χ_l den hier benutzten Quotienten χ_l/r!

Für den Außenraum, wo $V = \frac{e^2 z Z}{r}$, $z =$ Ladung des einfallenden Teilchens, $Z =$ Kernladung, sei das ganze transzendente Integral der Differentialgleichung mit $\chi_l^{(a)}(kr, \varkappa)$ bezeichnet, wo $\varkappa = \sqrt{\frac{2\mu}{E}} \frac{e^2 z Z}{\hbar}$. $\chi_l^{(a)}$ kann in zwei Bestandteile aufgespalten werden:

$$\chi_l^{(a)} = \frac{\chi_l^{(1)} + \chi_l^{(2)}}{2},$$

von denen der erste asymptotisch für große Werte der Veränderlichen kr und $E > 0$ eine weglaufende Welle darstellt, für $E < 0$ dagegen exponentiell abklingt, der zweite für $E > 0$ eine einlaufende Welle darstellt und für $E < 0$ exponentiell angefacht ist.

Die allgemeine Lösung für den Außenraum ist dann:

$$\psi_a = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{kr} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2l+1)\, e^{i\sigma(l,\varkappa)}\, \chi_l^{(1)}(kr, \varkappa)\, P_l(\cos\vartheta),$$

wobei $\sigma(l, \varkappa) = \arg \Gamma\left(\frac{i\varkappa}{2} + l + 1\right)$ aus Normierungsgründen (vgl. math. Anhang) hinzugefügt wurde.

An der Übergangsstelle $r = r_0$ müssen die Lösungen des Innen- und Außenraumes samt ihren ersten Differentialquotienten stetig ineinander übergehen. Das ergibt die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} A\,\psi_i &= 1 \cdot \psi_a \\ A\,\frac{\mathrm{d}\psi_i}{\mathrm{d}r} &= 1 \cdot \frac{\mathrm{d}\psi_a}{\mathrm{d}r} \end{aligned}\right\}_{r=r_0}$$

oder zufolge des Satzes von der Erhaltung des Drehimpulses für jedes einzelne l:

$$\left.\begin{aligned} A_l\,\chi_l^{(i)} &= 1 \cdot \chi_l^{(1)}(kr, \varkappa) \\ A_l\,\chi_l^{(i)'} &= 1 \cdot \chi_l^{(1)'}(kr, \varkappa) \end{aligned}\right|_{r=r_0}$$ [1]).

Dabei wurde ein Koeffizient exp. $- i\sigma(l, \varkappa)$ in die Konstante A_l einbezogen.

Diese zwei linearen, homogenen Gleichungen für die Unbekannten A_l und 1 können nur dann zusammen bestehen, wenn ihre Determinante verschwindet, was die Eigenwertgleichung für E liefert:

$$\left|\begin{matrix} \chi_l^{(i)} & \chi_l^{(1)} \\ \chi_l^{(i)'} & \chi_l^{(1)'} \end{matrix}\right|_{r=r_0} = 0.$$

[1]) N. B.: Striche sollen immer Ableitungen nach den Argumenten bedeuten, also hier z. B. nach kr.

Nun sind zwei Hauptfälle zu unterscheiden:

Fall I: $E < 0$. In diesem Falle ist der Quotient $\chi_l^{(1)'}/\chi_l^{(1)}$ (vgl. math. Anhang) reell, also kann die Determinante durch reelle E befriedigt werden und ergibt (vorausgesetzt, daß man sich im Gültigkeitsbereich befindet) bei Einsetzung der im math. Anhang für den Fall 3, $E < 0$ angegebenen asymptotischen Entwicklungen die Eigenwertgleichung der ungedämpften Schwingungen:

$$\frac{\chi_l^{(0)'}}{\chi_l^{(0)}} = \frac{\chi_l^{(1)'}}{\chi_l^{(1)}} \sim -\sqrt{1 + \frac{\varkappa}{k r_0} + \frac{l(l+1)}{k^2 r_0^2}},$$

wobei $k = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}|E|}$ und $\varkappa = \sqrt{\frac{2\mu}{|E|}}\frac{e^2 z Z}{r}$.

Fall II: $E > 0$. Die Determinante kann nicht mehr durch reelle E befriedigt werden, denn der Quotient $\chi_l^{(1)'}/\chi_l^{(1)}$ wäre dann komplex, dagegen der Quotient $\chi_l^{(0)'}/\chi_l^{(0)}$ reell; man vergleiche den ganz analogen Schluß in der Theorie der klassischen Beugungsprobleme[1]). E muß daher in der komplexen Form

$$E = E_r - i\hbar v\varepsilon$$

angesetzt werden, wobei der Realteil von E die Energie der Eigenschwingung und ε einen Ausstrahlungskoeffizienten des Kerns bedeutet. Dies hat für die zeitabhängige Schrödinger-Funktion zur Folge:

$$u = \psi(x\,y\,z)\, e^{-i\frac{E_r}{\hbar}t}\, e^{-vst},$$

liefert also, wenn $\lambda = 2v\varepsilon$ gesetzt wird, ein zeitliches Abklingen der Wahrscheinlichkeitsdichte $|u|^2 \sim e^{-\lambda t}$, so daß man also für $E > 0$ nur gedämpfte freie Eigenschwingungen hat. Vergleicht man die Intensität der Eigenschwingung im Kerninnern zu den Zeiten t und $t + \frac{r_0}{v}$, wobei $\frac{r_0}{v}$ die Zeit ist, die die Welle zum Durchlaufen des Kerninnern benötigt, so ergibt sich die Bedingung der Quasistationarität in der Form: $e^{\frac{\lambda r_0}{v}} \sim 1$ oder $\frac{\lambda r_0}{v} = 2\varepsilon r_0 \lessapprox 1$. Das, was vom theoretischen Standpunkt aus berechnet wird, ist also nicht die Zerfallskonstante, sondern der Emissionskoeffizient ε des Kerns, aus dem sich λ durch Multiplikation mit $2v$ ergibt.

Der Realteil der Determinante:

$$\Re\left(\frac{\chi_l^{(0)'}}{\chi_l^{(0)}}\right) = \Re\left(\frac{\chi_l^{(1)'}}{\chi_l^{(1)}}\right)$$

[1]) Cl. Schaefer, l. c. S. 649.

liefert also die allgemeine Eigenwertgleichung der gedämpften Eigenschwingungen, während sich aus dem Imaginärteil der Determinante

$$\Im\left(\frac{\chi_l^{(i)'}}{\chi_l^{(i)}}\right) = \Im\left(\frac{\chi_l^{(1)'}}{\chi_l^{(1)}}\right)$$

der Ausstrahlungskoeffizient bzw. die Zerfallskonstante berechnet.

Nun sind für $E > 0$ wieder zwei Unterfälle zu unterscheiden:

1. Unterbergfall:

$$E_r < \frac{e^2 z Z}{r_0} + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r_0^2}.$$

Ist die Bedingung der Quasistationarität erfüllt, so folgt für den Gültigkeitsbereich asymptotischer Entwicklungen, daß auch $\hbar v \varepsilon \ll E_r$, so daß wegen der Kleinheit des imaginären Bestandteiles von E die Komplexizität des Eigenwertes nur für das Kerninnere berücksichtigt zu werden braucht. Setzt man die für diesen Fall gültigen asymptotischen Entwicklungen, math. Anhang, Fall 2, in die Determinante ein, so wird diese zu

$$\frac{\chi_l^{(i)'}}{\chi_l^{(i)}} = -\frac{1 - \frac{i}{2} e^{2\int_{x^*}^{x_0}\sqrt{-f(x)}\,dx}}{1 + \frac{i}{2} e^{2\int_{x^*}^{x_0}\sqrt{-f(x)}\,dx}} \sqrt{\frac{\varkappa}{x_0} + \frac{l(l+1)}{x_0^2} - 1}.$$

Der Realteil hiervon,

$$\Re\left(\frac{\chi_l^{(i)'}}{\chi_l^{(i)}}\right) \simeq -\sqrt{\frac{\varkappa}{k r_0} + \frac{l(l+1)}{k^2 r_0^2} - 1},$$

gibt die Gleichung der Eigenschwingungen, der Imaginärteil

$$\Im\left(\frac{\chi_l^{(i)'}}{\chi_l^{(i)}}\right) \simeq \sqrt{\frac{\varkappa}{k r_0} + \frac{l(l+1)}{k^2 r_0^2} - 1} \cdot e^{2\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}\int_{r^*}^{r_0}\sqrt{\frac{e^2 z Z}{r} + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2} - E_r}\,dr}$$

die Gleichung zur Berechnung des Ausstrahlungskoeffizienten.

Um diesen jetzt wirklich berechnen zu können, muß man natürlich, da für allgemeine Funktionen Real- und Imaginärteil nicht zu trennen sind, spezielle Annahmen über V zugrunde legen. Diese spezielle Annahme soll sein: $V = \text{const} = U$ für das Kerninnere. Dann sind die Funktionen des Innenraums Besselsche Funktionen der Ordnung $l + {}^1/_2$:

$$\chi_l^{(i)} = \sqrt{\sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-U)}\, r}\; J_{l+1/2}\left(\sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-U)}\, r\right).$$

Eine einfache Ausrechnung ergibt dann bei Benutzung der im math. Anhang angegebenen asymptotischen Darstellung für die Besselschen Funktionen die Eigenwertgleichung

$$\sqrt{E_r - U}\,\mathrm{tg}\left(\sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}(E_r - U)}\,r_0 - \frac{l+1}{2}\pi\right) = \sqrt{V_0 - E_r}$$

und die Zerfallskonstante

$$\lambda = \frac{4}{r_0}\frac{1}{\sqrt{2\mu}}\,\frac{(E_r - U)\sqrt{V_0 - E_r}}{(V_0 - U)\left(1 + \dfrac{V_0 - E_r}{V_0 + U}\,\dfrac{1}{k r_0}\right)}\,e^{\,2\frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar}\int_{r^*}^{r_0}\sqrt{\frac{e^2 z Z}{r} + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2} - E_r}\,dr}$$

wobei

$$V_0 = \frac{e^2 z Z}{r_0} + \frac{\hbar^2}{2\mu}\,\frac{l(l+1)}{r_0^2}$$

das um das Zentrifugalpotential vermehrte Coulomb-Potential für $r = r_0$ sein soll. Der Wert des Integrals im Exponenten der e-Potenz findet sich ausführlich im math. Anhang [1]).

2. *Überbergfall:*

$$E_r > \frac{e^2 z Z}{r_0} + \frac{\hbar^2}{2\mu}\,\frac{l(l+1)}{r_0^2}.$$

Setzt man die für diesen Fall gültigen asymptotischen Entwicklungen in die Determinante ein (math. Anhang, Fall 1), so geht diese über in

$$\frac{\chi_l^{(i)\prime}}{\chi_l^{(i)}} = i\sqrt{1 - \frac{\varkappa}{x_0} - \frac{l(l+1)}{x_0^2}}.$$

Der reelle Teil ergibt bei der angegebenen Spezialisierung die Eigenwertgleichung

$$\mathrm{tg}\left(\sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}(E - U)}\,r_0 - \frac{l+1}{2}\pi\right) = 0,$$

---

[1]) Die hier vorgetragene Theorie unterscheidet sich hauptsächlich in *einem* allerdings sehr wichtigen Punkt von der Gamowschen Behandlung desselben Problems. Bei Gamow fehlt nämlich die oben angegebene Eigenwertgleichung für die virtuellen Niveaus. Eigenwertgleichung und Zerfallskonstante gehören aber unzertrennbar zusammen, da ja das Teilchen sich außerhalb der virtuellen Niveaus überhaupt nicht im Kern aufhalten kann. Der mathematische Grund für diesen wesentlichen physikalischen Mangel der Gamowschen Behandlung liegt in der Tatsache, daß Gamow nicht im Besitz der richtigen asymptotischen Darstellungen für die auftretenden Schrödinger-Funktionen ist, wie sie erst vom Verf. entwickelt wurden (vgl. mathematischer Anhang, Fall 2; Gamow hat nur das zweite Glied statt der Summe). Aus dem gleichen Grunde muß er bei der Berechnung der Zerfallskonstante den Umweg über den Erhaltungssatz einschlagen, da man dann eben nur die absoluten Beträge, nicht aber die Phasen der asymptotischen Entwicklungen kennen muß.

der imaginäre die Zerfallskonstante

$$\lambda = \frac{4}{r_0}\,\frac{1}{\sqrt{2\,\mu}}\,\frac{E_r - U}{E_r}\,\sqrt{E_r - V_0}.$$

Da $\varepsilon\, r_0 = \dfrac{E_r - U}{E_r}\sqrt{E_r - V_0} \sim 1$, ist die Bedingung der Quasistationarität strenggenommen verletzt. Auch erkennt man leicht, daß die Breite der Niveaus von derselben Größenordnung ist wie der Abstand zweier benachbarter Niveaus, so daß man im Überbergfall besser nicht von virtuellen Niveaus spricht.

Kapitel II. Die erzwungenen, ungedämpften Schwingungen des abgebrochenen Coulomb-Feldes (anomale Streuung).

Um den Kern zu erzwungenen Schwingungen anzuregen, läßt man Teilchen aus dem Unendlichen her gegen ihn einfallen. Wäre das Coulomb-Feld nicht abgebrochen, sondern würde es sich unverändert bis $r_0 \to 0$ erstrecken, so hätte man es einfach mit der Rutherfordschen Streuung zu tun, wobei dann der Kern keiner Eigenschwingung fähig ist. Die Lösung dieses Problems auf Grund der Wellenmechanik, die erstmalig W. Gordon[1]) gelang, lautet bekanntlich:

$$\psi_a = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{kr}\sum_{l=0}^{\infty} i^l\,(2\,l+1)\,e^{i\,\sigma(l,\,\varkappa)}\,\chi_l\,(kr,\varkappa)\,P_l\,(\cos\vartheta),$$

wo ϑ den reduzierten Winkel bedeutet. Diese Lösung stellt physikalisch eine Aufteilung des einfallenden Teilchenstromes in eine Reihe von Teilströmen mit vorgegebenem Impulsmoment $\sqrt{l\,(l+1)}\,\hbar$ um den Kern dar, also mit, klassisch gesprochen, vorgegebener kürzester Entfernung vom Kern. Wie Gordon gezeigt hat, läßt sich die unendliche Summe aufsummieren in der Form:

$$\psi_a = e^{-\frac{\pi\varkappa}{4}}\,\Gamma\left(1 + i\,\frac{\varkappa}{2}\right) e^{i\,k\,r\cos\vartheta}\,L\left(\frac{\varkappa}{2\,i},\; 2\,i\,k\,r\sin^2\frac{\vartheta}{2}\right),$$

wo L das ganze, transzendente Integral der Laguerreschen Differentialgleichung ist. Der eigentliche Grund für das Gelingen dieser Summation liegt darin, daß das Rutherfordsche Streuproblem auch in parabolischen Koordinaten separiert werden kann und die angegebene Summe eben die Lösung des Problems in parabolischen Koordinaten darstellt, während die obige unendliche Summe die Problemlösung in räumlichen Polarkoordinaten repräsentiert. Die unendliche Summe ist mit der Entwicklung der parabolischen Lösung nach Kugelfunktionen identisch[2]).

---

[1]) W. Gordon, ZS. f. Phys. **48**, 180, 1928. — [2]) Th. Sexl, ebenda **82**, 650, 1933.

Asymptotisch in großer Entfernung vom Kern läßt sich ψ_a darstellen in der Form:

$$J + f(\vartheta) \cdot S,$$

wobei J die einfallende ebene Welle des Coulomb-Feldes

$$J = e^{i k r \cos\vartheta + i \frac{\varkappa}{2} \ln 2 k r \sin^2 \frac{\vartheta}{2}} \left(1 - \frac{1}{4 \frac{k}{\varkappa^2} r \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}\right)$$

und S die gestreute, inhomogene Kugelwelle

$$S = \frac{1}{r} e^{i k r - i \frac{\varkappa}{2} \ln k r + 2 i \arg \Gamma\left(1 + i \frac{\varkappa}{2}\right)}$$

und

$$f(\vartheta) = - \frac{r^*}{4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}} e^{- i \frac{\varkappa}{2} \ln 2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}$$

den Winkelfaktor bedeutet.

Ist dagegen $r_0 \neq 0$, hat man es mit einem irgendwie abgebrochenen Coulomb-Feld zu tun, so wird der Kern durch die einfallenden Teilchen zu erzwungenen Schwingungen angeregt, demgemäß überlagert sich der Rutherford-Streuung noch eine Extrastreuung, die infolge der erzwungenen Schwingungen des Kerns nach dem vorigen Kapitel durch eine vom Kern weggehende Welle dargestellt werden muß.

Im Außenraum hat man also als Lösung anzusetzen:

$$\psi_a + C \psi_a^{(1)},$$

wo $\psi_a^{(1)}$ eine vom Kern divergierende Welle darstellt.

Im Innenraum, wo V irgendwie vorgegeben sein soll, hat man die gleiche Lösung zu nehmen wie im vorigen Kapitel:

$$\psi_i = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{k r} \sum_{l=0}^{\infty} i^l (2 l + 1) A_l \chi_l^{(1)}(k r) P_l(\cos\vartheta).$$

An der Übergangsstelle $r = r_0$ müssen wieder die Lösungen des Innen- und Außenraumes samt ihren ersten Differentialquotienten stetig ineinander übergehen. Das ergibt die Bedingungen

$$\left.\begin{aligned} A \psi_i &= \psi_a + C \psi_a^{(1)} \\ A \frac{\mathrm{d}\psi_i}{\mathrm{d}r} &= \frac{\mathrm{d}\psi_a}{\mathrm{d}r} + C \frac{\mathrm{d}\psi_a^{(1)}}{\mathrm{d}r} \end{aligned}\right\}_{r = r_0}$$

oder auch nach Aufspaltung auf Grund des Satzes von der Erhaltung des Drehimpulses:

$$\left.\begin{aligned} A_l\,\chi_l^{(0)} &= \chi_l(k\mathfrak{r},\varkappa) + \frac{C_l}{2}\,\chi_l^{(1)}\,(k\mathfrak{r},\varkappa) \\ A_l\,\chi_l^{(0')} &= \chi_l'(k\mathfrak{r},\varkappa) + \frac{C_l}{2}\,\chi_l^{(1)'}(k\mathfrak{r},\varkappa) \end{aligned}\right|_{\mathfrak{r}=\mathfrak{r}_0}$$

Dabei wurde ein Koeffizient $\exp. - i\sigma(l,\varkappa)$ in die Konstante A_l einbezogen.

Die Auflösung dieser Gleichungen nach C_l ergibt:

$$C_l = 2\,\frac{\chi_l}{\chi_l^{(1)}}\,\frac{\dfrac{\chi_l'}{\chi_l} - \dfrac{\chi_l^{(0')}}{\chi_l^{(0)}}}{\dfrac{\chi_l^{(0')}}{\chi_l^{(0)}} - \dfrac{\chi_l^{(1)'}}{\chi_l^{(1)}}}.$$

Die Außenraumlösung erhält daher die Form:

$$\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{k\mathfrak{r}}\sum_{l=0}^{\infty} i^l\,(2l+1)\,e^{i\sigma(l,\varkappa)}\,\chi_l(k\mathfrak{r},\varkappa)\,P_l(\cos\vartheta)$$
$$+\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{k\mathfrak{r}}\sum_{l=0}^{\infty} i^l\,(2l+1)\,e^{i\sigma(l,\varkappa)}\,C_l\,\chi_l^{(1)}\,(k\mathfrak{r},\varkappa)\,P_l(\cos\vartheta).$$

Bei Einsetzung asymptotischer Entwicklungen für große Werte der Veränderlichen wird daraus:

$$J + f(\vartheta)\cdot S + \frac{1}{2}\,\frac{1}{k\mathfrak{r}}\sum_{l=0}^{\infty} i^l(2l+1)\,e^{i\sigma(l,\varkappa)}C_l e^{i\left[k\mathfrak{r}-\frac{l+1}{2}\pi-\frac{\varkappa}{2}\ln 2k\mathfrak{r}+\sigma(l,\varkappa)\right]}P_l(\cos\vartheta)$$

und daher die gesuchte inhomogene gestreute Kugelwelle:

$$Sf(\vartheta)\left\{1 + i\,\frac{2}{\varkappa}\sin^2\frac{\vartheta}{2}\,e^{i\frac{\varkappa}{2}\ln\sin^2\frac{\vartheta}{2}}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,e^{2i[\sigma(l,\varkappa)-\sigma(l,0)]}\,C_l\,P_l(\cos\vartheta)\right\}.$$

Die Radialkomponente des winkelabhängigen Viererstromes ist dann durch das Quadrat des absoluten Betrages des zuletzt angeschriebenen Ausdrucks gegeben. Dividiert man noch durch die Rutherfordsche Streuintensität, so wird endgültig:

$$\left|\frac{\psi}{\psi_R}\right|^2 = 1 - \frac{4}{\varkappa}\sin^2\frac{\vartheta}{2}\,\Im\left(e^{i\varkappa\ln\sin\frac{\vartheta}{2}}\,\Sigma\right) + \frac{4}{\varkappa^2}\sin^4\frac{\vartheta}{2}\,|\Sigma|^2,$$

wo $\Im$ Imaginärteil und Σ eine Abkürzung für die unendliche Summe bedeutet.

Da die Lösung $\chi_l + \frac{C_l}{2}\,\chi_l^{(1)}$ in der Form $\frac{1}{2}\left\{\chi_l^{(1)}\,(C_l+1) + \chi_l^{(2)}\right\}$ geschrieben werden kann und wegen der Erhaltung der Teilchenzahl

$|C_l + 1|^2 = 1$ ist, was übrigens auch durch direkte Rechnung leicht zu verifizieren ist, kann man statt $C_l + 1$ die Größe $e^{2i\delta_l}$ einführen und erhält damit die Lösung des Streuproblems in der Form:

$$\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{k r}\sum_{l=0}^{\infty} i^l\,(2l+1)\,e^{i\,\varphi(l,\varkappa)}\,\frac{1}{2}\left\{e^{2i\delta_l}\chi_l^{(1)} + \chi_l^{(2)}\right\} P_l(\cos\vartheta),$$

welche physikalisch unmittelbar einleuchtet.

Bevor die Diskussion der Streuformel in Angriff genommen werden soll, seien noch folgende zwei Tatsachen besprochen:

I. Aus dem soeben erwähnten Ansatz $C_l + 1 = e^{2i\delta_l}$ folgt, daß C_l den ausgezeichneten Wert -2 für $\delta_l = \pi$ annehmen kann. Die physikalische Bedeutung hiervon sieht man ein, wenn C_l in etwas anderer Gestalt geschrieben wird, indem man als Gegenstück zur ganzen Transzendenten

$$\chi_l = \frac{\chi_l^{(1)} + \chi_l^{(2)}}{2} = \Re\,(\chi_l^{(1)})$$

das Integral

$$\omega_l = \frac{\chi_l^{(1)} - \chi_l^{(2)}}{2i} = \Im\,(\chi_l^{(1)})$$

einführt. C_l kann zunächst geschrieben werden:

$$C_l = -2\,\frac{\chi_l^{(i)'}\,\chi_l - \chi_l'\,\chi_l^{(i)}}{\chi_l^{(i)'}\,\chi_l^{(1)} - \chi_l^{(1)'}\,\chi_l^{(i)}}.$$

Im Nenner steht nun formal gerade die Determinantenbedingung des vorigen Kapitels. Ein Nullwerden des Nenners kommt jedoch deshalb nicht in Frage, weil ja im vorigen Kapitel E komplex sein mußte, damit die Determinante $= 0$ sein konnte, während hier natürlich nur reelle E auftreten. Zerlegt man jedoch mit Hilfe von $\chi_l^{(1)} = \chi_l + i\,\omega_l$ den Nenner in Real- und Imaginärteil, so erhält C_l die Gestalt:

$$C_l = -2\,\frac{\chi_l^{(i)'}\,\chi_l - \chi_l'\,\chi_l^{(i)}}{\chi^{(i)'}\,\chi_l - \chi_l'\,\chi_l^{(i)} + i\,(\chi_l^{(i)'}\,\omega_l - \omega_l'\,\chi_l^{(i)})},$$

und man sieht sofort, daß $C_l = -2$ wird für

$$\frac{\chi_l^{(i)'}}{\chi_l^{(i)}} = \frac{\omega_l'(k r, \varkappa)}{\omega_l(k r, \varkappa)},$$

der Resonanzbedingung für die erzwungenen Schwingungen. Daß diese Bedingung von der Gleichung für die virtuellen Niveaus der freien, gedämpften Schwingungen verschieden ist, stellt nur den Ausdruck einer bei Schwingungs-

problemen allgemein bekannten Erscheinung dar; man vergleiche den ganz analogen Fall in der Theorie der klassischen Beugungsprobleme[1]). Nur im Gültigkeitsbereich der asymptotischen Darstellungen sind beide Gleichungen identisch.

II. Es wurde bisher immer implizit vorausgesetzt, daß streuender Kern und gestreutes Teilchen verschieden sind. Sind jedoch die zusammenstoßenden Teilchen ununterscheidbar, so hat man nach den allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik symmetrisierte bzw. antisymmetrisierte Eigenfunktionen zugrunde zu legen. Da nun bei einer Vertauschung der beiden Teilchen der Faktor S der Lösung, der nur von den Relativkoordinaten abhängt, ungeändert bleibt, der winkelabhängige Faktor $f(\vartheta)$ jedoch in $f(\pi - \vartheta)$ und der Faktor in der geschweiften Klammer $F(\vartheta)$ in

$$F(\pi - \vartheta)$$

$$= 1 + i\frac{2}{\varkappa}\cos^2\frac{\vartheta}{2}\, e^{i\frac{\varkappa}{2}\ln\cos^2\frac{\vartheta}{2}} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)\, e^{2i[\sigma(l,\varkappa)-\sigma(l,0)]} C_l (-1)^l \cdot P_l(\cos\vartheta)$$

übergeht, lauten also die symmetrischen Wellenfunktionen

$$S\{f(\vartheta)F(\vartheta) + f(\pi-\vartheta)F(\pi-\vartheta)\} = \mathfrak{S},$$

die antisymmetrischen

$$S\{f(\vartheta)F(\vartheta) - f(\pi-\vartheta)F(\pi-\vartheta)\} = \mathfrak{A}.$$

1. Genügen nun die Teilchen der Bose-Statistik, so verhält sich bekanntlich das Gewicht der in den Kernmomenten und in den Kernkoordinaten symmetrischen Lösung zu der in den Kernmomenten und in den Kernkoordinaten antisymmetrischen Lösung wie $(I+1)(2I+1)$ zu $I(2I+1)$. Die Wahrscheinlichkeit, eines der beiden Teilchen in der vorgegebenen Streurichtung zu finden, wird daher

$$\frac{(I+1)(2I+1)|\mathfrak{S}|^2 + I(2I+1)|\mathfrak{A}|^2}{(2I+1)^2}.$$

2. Genügen aber die Teilchen der Fermi-Statistik, so folgt in analoger Weise für die gesuchte Wahrscheinlichkeit

$$\frac{I(2I+1)|\mathfrak{S}|^2 + (I+1)(2I+1)|\mathfrak{A}|^2}{(2I+1)^2}.$$

---

[1]) Cl. Schaefer, l. c. S. 648—651.

Einsetzung aller Ausdrücke liefert die ziemlich komplizierte allgemeine Streuformel:

$$\left|\frac{\psi}{\psi_R}\right|^2 = 1 \pm \frac{2}{2I+1}\,\frac{\mathrm{tg}^2\vartheta}{1+\mathrm{tg}^4\vartheta}\cos(\varkappa \ln \mathrm{tg}\,\vartheta)$$

$$-\frac{1}{2I+1}\,\frac{8}{\varkappa}\,\frac{\sin^4\vartheta}{1+\mathrm{tg}^4\vartheta}\,\frac{1}{\sin^2\vartheta}\cdot\begin{Bmatrix}(I+1)\,\Im\left(e^{i\varkappa\ln\sin^2\vartheta}\sum_{l\equiv 0\,(2)}\right)+I\,\Im\left(e^{i\varkappa\ln\sin^2\vartheta}\sum_{l\equiv 1\,(2)}\right)\\ I\,\Im\left(e^{i\varkappa\ln\sin^2\vartheta}\sum_{l\equiv 0\,(2)}\right)+(I+1)\,\Im\left(e^{i\varkappa\ln\sin^2\vartheta}\sum_{l\equiv 1\,(2)}\right)\end{Bmatrix}$$

$$-\frac{1}{2I+1}\,\frac{8}{\varkappa}\,\frac{\sin^4\vartheta}{1+\mathrm{tg}^4\vartheta}\,\frac{1}{\cos^2\vartheta}\cdot\begin{Bmatrix}(I+1)\,\Im\left(e^{i\varkappa\ln\cos^2\vartheta}\sum_{l\equiv 0\,(2)}\right)-I\,\Im\left(e^{i\varkappa\ln\cos^2\vartheta}\sum_{l\equiv 1\,(2)}\right)\\ I\,\Im\left(e^{i\varkappa\ln\cos^2\vartheta}\sum_{l\equiv 0\,(2)}\right)-(I+1)\,\Im\left(e^{i\varkappa\ln\cos^2\vartheta}\sum_{l\equiv 1\,(2)}\right)\end{Bmatrix}$$

$$+\frac{1}{2I+1}\,\frac{16}{\varkappa^2}\,\frac{\sin^4\vartheta}{1+\mathrm{tg}^4\vartheta}\cdot\begin{Bmatrix}(I+1)\left|\sum_{l\equiv 0\,(2)}\right|^2+I\left|\sum_{l\equiv 1\,(2)}\right|^2\\ I\left|\sum_{l\equiv 0\,(2)}\right|^2+(I+1)\left|\sum_{l\equiv 1\,(2)}\right|^2\end{Bmatrix},$$

wobei das +-Zeichen und die oberen Terme in den geschweiften Klammern im Falle der Bose-Statistik, das −-Zeichen und die unteren Terme in den geschweiften Klammern im Falle der Fermi-Statistik Gültigkeit haben. Es ist dies die Verallgemeinerung eines Theorems von Mott und dem Verfasser[1]) für die Streuung gleichartiger Teilchen (ersten beiden Terme) auf den Fall anomaler Streuung (Terme in den geschweiften Klammern).

Die drei wichtigsten Spezialfälle hiervon wären:

1. Protonen in Wasserstoff: $I = {}^1/_2$, Fermi-Statistik;
2. Deuteronen in Deuterium: $I = 1$, Bose-Statistik;
3. α-Teilchen in Helium: $I = 0$, Bose-Statistik.

Aus Gründen der Platzersparnis sei die Angabe der leicht anzuschreibenden expliziten Formeln vermieden, um so mehr als in Teil 2 der Arbeit ausführlich auf die Fälle 1 bis 3 eingegangen werden soll.

Diskussion der Streuformel.

I. $z = 0$ (Neutronenstreuung). In diesem Falle sind die Funktionen des Außenraumes Zylinderfunktionen. C_l erhält die Gestalt:

$$C_l = -2\,\frac{\dfrac{\chi_l^{(i)'}}{\chi_l^{(i)}} - \left(\dfrac{J'_{l+1/2}(kr_0)}{J_{l+1/2}(kr_0)} + \dfrac{1}{2kr_0}\right)}{\left|\dfrac{\chi_l^{(i)'}}{\chi_l^{(i)}} - \left(\dfrac{J'_{l+1/2}(kr_0)}{J_{l+1/2}(kr_0)} + \dfrac{1}{2kr_0}\right)\right| + i\,\dfrac{N_{l+1/2}(kr_0)}{J_{l+1/2}(kr_0)}\left|\dfrac{\chi_l^{(i)'}}{\chi_l^{(i)}} - \left(\dfrac{N'_{l+1/2}(kr_0)}{N_{l+1/2}(kr_0)} + \dfrac{1}{2kr_0}\right)\right|}.$$

[1]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 259, 1930; Th. Sexl, ZS. f. Phys. **80**, 690, 1933.

Die Resonanzbedingung lautet also:

$$\frac{\chi_l^{(0)'}}{\chi_l^{(0)}} = \frac{N'_{l+1/2}(kr_0)}{N_{l+1/2}(kr_0)} + \frac{1}{2kr_0},$$

wobei

$$N = \frac{H^{(1)} - H^{(2)}}{2i} = \Im(H^{(1)})$$

und $H^{(1),(2)}$ die Hankelschen Zylinderfunktionen erster bzw. zweiter Art bedeuten. Asymptotische Darstellungen können wegen der Kleinheit von kr_0 (~ 1) auch für sehr schnelle Neutronen nicht [1]) verwendet werden, so daß weitere Resultate nur durch numerische Rechnungen erreichbar sind. Wegen einer weiteren tiefer liegenden Schwierigkeit vergleiche man das im Kap. III, Fall I, Gesagte.

II. $z \neq 0$; *Z sehr klein.* Bei sehr leichten Elementen sind infolge der kleinen Kernladungszahl sowohl die unabhängige Veränderliche $x_0 = kr_0 = \frac{\mu v}{\hbar} r_0$ als auch der Parameter $\varkappa = \frac{2e^2 zZ}{\hbar v}$ bei den üblichen Geschwindigkeiten der einfallenden Teilchen äquivalent 1. Es können analog wie unter I. keine asymptotischen Darstellungen der Funktionen $\chi_l(kr, \varkappa)$ verwendet werden, vielmehr müssen diese Funktionen direkt zur Berechnung herangezogen werden. Dies ist jedoch mit noch größeren Schwierigkeiten als unter I. verbunden, da diese Funktionen nicht tabelliert vorliegen wie die Besselschen [vgl. einen ersten Tabellierungsversuch der Funktionen $\chi_0^{(1),(2)}$ bei Taylor [2])]. Aus diesem Grunde ist die numerische Berechnung der Streuung für diese Elemente außerordentlich kompliziert.

III. *Z groß.* In diesem Falle wird die unabhängige Veränderliche der Funktionen χ_l, nämlich $x_0 = \frac{\mu v}{\hbar} r_0 = 2\pi \frac{r_0}{\lambda}$ (λ = de Broglie-Wellenlänge) bei den üblichen Geschwindigkeiten der einfallenden Teilchen bereits genügend groß gegen 1, so daß asymptotische Entwicklungen verwendet werden dürfen. Auch der Parameter $\varkappa = \frac{2e^2 zZ}{\hbar v} = 2\pi \frac{r^*}{\lambda}$ wird dann für nicht zu kleine Z groß gegen 1 sein. Für alles Weitere sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem die $E_r \gtrless \frac{e^2 zZ}{r_0} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r_0^2}$, d. h. anschaulich

---

[1]) Diese Schwierigkeit kann man mit H. Bethe, Phys. Rev. (2) **47**, 748, 1935 durch die Zusatzhypothese überbrücken, daß die Potentialmulde Neutron-Kern außerordentlich tief sei, d. h. im speziellen Fall $V = \text{const} = U$ der Brechungsindex n sehr groß sei, so daß $nkr_0 \gg 1$. — [2]) H. M. Taylor, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 103, 1931.

gesprochen, je nachdem die reduzierte Energie der einfallenden Teilchen größer oder kleiner ist als die um das Zentrifugalpotential vermehrte Höhe des zu überwindenden Potentialberges.

1. Unterbergfall:

$$E_r < \frac{e^2 z Z}{r_0} + \frac{\hbar^2}{2\mu}\,\frac{l(l+1)}{r_0^2}\,.$$

Setzt man die für diesen Fall gültigen asymptotischen Entwicklungen, math. Anhang, Fall 2 ein, so nimmt C_l die Form an:

$$C_l = i\,e^{2\int_{x^*}^{x_0}\sqrt{-f(x)}\,dx}\;\frac{\sqrt{-f(x_0)} - \dfrac{\chi_l^{(i)'}}{\chi_l^{(i)}}}{\left\{\dfrac{\chi_l^{(i)'}}{\chi_l^{(i)}} + \sqrt{-f(x_0)}\right\} + \dfrac{i}{2}\,e^{2\int_{x^*}^{x_0}\sqrt{-f(x)}\,dx}\left\{\dfrac{\chi_l^{(i)'}}{\chi_l^{(i)}} - \sqrt{-f(x_0)}\right\}}\,.$$

C_l besteht im wesentlichen aus zwei Faktoren, nämlich erstens der e-Potenz $e^{2\int_{x^*}^{x_0}\sqrt{-f(x)}\,dx}$, die den Bereich der anomalen Streuung auf ein sehr enges Geschwindigkeitsintervall beschränkt, da sie sehr rasch mit v veränderlich ist und im wesentlichen die Durchlässigkeit des Potentialberges darstellt (vgl. Kapitel I), zweitens dem zuletzt stehenden Quotienten. Ist

$$\frac{\chi_l^{(i)'}}{\chi_l^{(i)}} = -\sqrt{-f(x_0)}\,,$$

was die Resonanzbedingung der erzwungenden Schwingungen darstellt, so wird $C_l = -2$. Die e-Potenz, die den absoluten Wert von C_l im allgemeinen sehr klein macht, hat sich in diesem Falle herausgekürzt. $|C_l|^2$, die Amplitude der Extrastreuung der l-ten Partialwelle ist also im allgemeinen von der Größenordnung $e^{-4\int_{x_0}^{x^*}\sqrt{-f(x)}\,dx}$, im Resonanzfall dagegen von der Größenordnung 1.

Daß nur eine endliche Anzahl solcher Resonanzstellen für ein *bestimmtes*, nicht zu großes l vorhanden ist, lehrt eine einfache graphische Diskussion[1]). Für sehr große l besitzt jedoch die Eigenwertgleichung überhaupt keine Wurzeln mehr. Denn dann geht ihre linke Seite über in $+\,l/kr_0$, ihre rechte in $-\,l/kr_0$. Es gibt also insgesamt nur eine endliche Anzahl von Resonanzstellen, die je nach dem Werte von l als S^v $(l=0)$, P^v $(l=1)$, D^v $(l=2)$ usw. Niveaus bezeichnet werden können.

[1]) Th. Sexl, Phys. ZS. **35**, 119, 1934; insbesondere S. 133, Fig. 14.

Folgende allgemeine Eigenschaft der Streuung kann noch angegeben werden. Für den genauen Wert der Resonanzgeschwindigkeit einer l-Resonanzstelle ist nämlich $C_l = -2$ und man erhält bei Einsetzung in die allgemeine Streuformel:

$$\left|\frac{\psi}{\psi_R}\right|^2 = 1 + \frac{8}{\varkappa}\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot(2l+1)\,P_l(\cos\vartheta)\sin\left\{\varkappa\ln\sin\frac{\vartheta}{2} + 2(\sigma_l - \sigma_0)\right\} + \frac{16}{\varkappa^2}\sin^4\frac{\vartheta}{2}\cdot(2l+1)^2\,P_l^2(\cos\vartheta).$$

Daraus folgt, daß die Winkelverteilung der Streuung an der Resonanzstelle von dem Kernradius und dem Potentialverlauf im Kerninnern völlig unabhängig ist.

Im allgemeinen sind für größere l die zugehörigen C_l wegen des exponentiellen Auftretens von l sehr stark gedämpft, so daß zur numerischen Berechnung der Unterbergstreuung die Überlagerung einiger weniger Partialwellen mit kleinem l genügt.

2. Überbergfall:

$$E_r > \frac{e^2 z Z}{r_0} + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r_0^2}.$$

C_l nimmt bei Einsetzung der für diesen Fall gültigen asymptotischen Entwicklungen, math. Anhang Fall 1, den Wert an:

$$C_l = -2\,\frac{\dfrac{\chi_l^{(i)\prime}}{\chi_l^{(i)}} - \operatorname{ctg}\left(\int_{x^*}^{x_0}\sqrt{f(x)}\,dx + \frac{\pi}{4}\right)\cdot\sqrt{f(x_0)}}{\left|\dfrac{\chi_l^{(i)\prime}}{\chi_l^{(i)}} - \operatorname{ctg}\left(\int_{x^*}^{x_0}\sqrt{f(x)}\,dx + \frac{\pi}{4}\right)\cdot\sqrt{f(x_0)}\right| - i\operatorname{ctg}\left(\int_{x^*}^{x_0}\sqrt{f(x)}\,dx + \frac{\pi}{4}\right)\left\{\dfrac{\chi_l^{(i)\prime}}{\chi_l^{(i)}} + \operatorname{tg}\left(\int_{x^*}^{x_0}\sqrt{f(x)}\,dx + \frac{\pi}{4}\right)\cdot\sqrt{f(x_0)}\right|}$$

Die Resonanzbedingung lautet also:

$$\frac{\chi_l^{(i)\prime}}{\chi_l^{(i)}} = -\operatorname{tg}\left(\int_{x^*}^{x_0}\sqrt{f(x)}\,dx + \frac{\pi}{4}\right)\cdot\sqrt{f(x_0)}.$$

Da jedoch die Breite der Niveaus von derselben Größenordnung ist wie der Abstand zweier solcher Niveaus, ist die Dämpfung sehr klein und es müssen demgemäß bei der numerischen Berechnung der Überbergstreuung sehr viele l in Betracht gezogen werden.

NB.: Der spezielle Fall $V = \text{const} = U$ für das Kerninnere erledigt sich für dieses Kapitel einfach dadurch, daß überall statt $\dfrac{\chi_l^{(i)\prime}}{\chi_l^{(i)}}$ einzusetzen ist:

$$n\left(\frac{J'_{l+1/2}(nkr_0)}{J_{l+1/2}(nkr_0)} + \frac{1}{2nkr_0}\right).$$

Kapitel III. Die erzwungenen, gedämpften Schwingungen des abgebrochenen Coulombfeldes (Atomzertrümmerung).

Um nun auch die erzwungenen, gedämpften Schwingungen, die der Kern unter der Wirkung der einfallenden Teilchen vollführt, zu behandeln, muß man den Kern in analoger Weise wie in Kapitel I statt durch einen Emissionskoeffizienten durch einen Absorptionskoeffizienten η charakterisieren. Das bedingt wieder den Ansatz komplexer Eigenwerte in der Form:

$$E = E_r + i\hbar v\eta,$$

was für die zeitabhängige Schrödinger-Funktion zur Folge hat:

$$u = \psi(x\,y\,z)\,e^{-i\frac{E_r}{\hbar}t + v\eta t}$$

Dieselbe ist zeitlich angefacht, die Wahrscheinlichkeitsdichte $|u|^2$ steigt gemäß $e^{2v\eta t}$ an. Die Anzahl der Teilchen, die während der Zeit t und $t + \frac{r_0}{v}$, also der Zeit, die die Welle braucht, um das Kerninnere zu durchlaufen, absorbiert werden, ist durch $e^{2\eta r_0}$ gegeben. Die Bedingung der Quasistationarität verlangt also: $2\eta r_0 \ll 1$.

Der Ansatz der Lösungen erfolgt in gleicher Weise wie im vorigen Kapitel. Im Außenraum hat man:

$$\psi_a + C\psi_a^{(1)},$$

da $\psi_a^{(1)}$ eine vom Kern divergierende Welle darstellt.

Im Inneraum dagegen:

$$\psi_i = \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{kr}\sum_{l=0}^{\infty} i^l\,(2l+1)\,A_l\,\chi_l^{(0)}(kr)\,P_l(\cos\vartheta),$$

wo jetzt k komplex ist.

An der Übergangsstelle $r = r_0$ hat man analog wie bisher:

$$\left.\begin{array}{l} A\,\psi_i = \psi_a + C\,\psi_a^{(1)} \\ A\,\dfrac{\mathrm{d}\,\psi_i}{\mathrm{d}\,r} = \dfrac{\mathrm{d}\,\psi_a}{\mathrm{d}\,r} + C\,\dfrac{\mathrm{d}\,\psi_a^{(1)}}{\mathrm{d}\,r} \end{array}\right|_{r=r_0}$$

oder

$$\left.\begin{array}{l} A_l\,\chi_l^{(0)} = \chi_l(kr,\varkappa) + \dfrac{C_l}{2}\,\chi_l^{(1)}(kr,\varkappa) \\ A_l\,\chi_l^{(0)'} = \chi_l'(kr,\varkappa) + \dfrac{C_l}{2}\,\chi_l^{(1)'}(kr,\varkappa) \end{array}\right|_{r=r_0}$$

Setzt man $C_l + 1 = D_l$, so können diese Bedingungen auch umgeschrieben werden in der Form:

$$\left.\begin{aligned} A_l \chi_l^{(i)} &= \frac{D_l}{2}\chi_l^{(1)}(k r, \varkappa) + \frac{1}{2}\chi_l^{(2)}(k r, \varkappa) \\ A_l \chi_l^{(i)'} &= \frac{D_l}{2}\chi_l^{(1)'}(k r, \varkappa) + \frac{1}{2}\chi_l^{(2)'}(k r, \varkappa) \end{aligned}\right|_{r=r_0}$$

Wären die Schwingungen ungedämpft (elastische anomale Streuung), so wäre infolge der Erhaltung der Teilchenzahl bei elastischen Stößen $|C_l + 1|^2 = 1$. Bei gedämpften Schwingungen (unelastischen Stößen) hingegen wird wegen der Absorption der einfallenden Wellen durch den Kern $|C_l + 1|^2 = |D_l|^2 \neq 1$ sein. $1 - |D_l|^2 = a_l$ mißt daher die gesuchte Absorption der l-ten Partialwelle durch den Kern.

D_l berechnet sich aus den obigen Gleichungen zu:

$$D_l = -\frac{\chi_l^{(i)'}\chi_l^{(2)} - \chi_l^{(2)'}\chi_l^{(i)}}{\chi_l^{(i)'}\chi_l^{(1)} - \chi_l^{(1)'}\chi_l^{(i)}} = \frac{\chi_l^{(2)}}{\chi_l^{(1)}}\,\frac{\dfrac{\chi_l^{(2)'}}{\chi_l^{(2)}} - \dfrac{\chi_l^{(i)'}}{\chi_l^{(i)}}}{\dfrac{\chi_l^{(i)'}}{\chi_l^{(i)}} - \dfrac{\chi_l^{(1)'}}{\chi_l^{(1)}}};$$

daraus ergibt sich nach einfacher Zwischenrechnung $a_l = 1 - |D_l|^2$ in der Form:

$$a_l = 1 - \frac{R_2^2 + J_2^2}{R_1^2 + J_1^2}\,\frac{(R - R_2)^2 + (J - J_2)^2}{(R - R_1)^2 + (J - J_1)^2},$$

wobei

$$R = \text{Realteil von } \frac{\chi_l^{(i)'}}{\chi_l^{(i)}},$$

$$R_1 = \quad " \quad " \quad \frac{\chi_l^{(1)'}}{\chi_l^{(1)}},$$

$$R_2 = \quad " \quad " \quad \frac{\chi_l^{(2)'}}{\chi_l^{(2)}},$$

und J, J_1 und J_2 die entsprechenden Imaginärteile bedeuten.

Man sieht sofort, daß a_l den ausgezeichneten Wert 1 annimmt, falls die Relationen $R = R_2$ und $J = J_2$ erfüllt sind. Die Bedingung $R = R_2$ oder

$$\Re\left(\frac{\chi_l^{(i)'}}{\chi_l^{(i)}}\right) = \Re\left(\frac{\chi_l^{(2)'}}{\chi_l^{(2)}}\right)$$

stellt dabei die Resonanzbedingung der erzwungenen, gedämpften Schwingungen dar, während $J = J_2$ oder

$$\Im\left(\frac{\chi_l^{(0)'}}{\chi_l^{(0)}}\right) = \Im\left(\frac{\chi_l^{(2)'}}{\chi_l^{(2)}}\right)$$

die Gleichung zur Berechnung von η_l liefert.

Diskussion von a_l.

I. $z = 0$ (Zertrümmerung durch Neutronen). Die Funktionen des Außenraums sind zwar wie im analogen Fall Kapitel II Zylinderfunktionen, doch können wegen der Kleinheit von $kr_0 \sim 1$ keine asymptotischen Darstellungen verwendet werden. Auch muß die Komplexizität der Funktionen im Innen- *und* Außenraum berücksichtigt werden. Nach neueren experimentellen Ergebnissen[1]) ergibt sich jedoch für die Theorie folgende fundamentale Schwierigkeit. Nach den hier zugrundeliegenden Anschauungen müßte der Streuquerschnitt: $\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\frac{\lambda^2}{4\pi}$ (λ = de Broglie-Wellenlänge) immer größer sein als der Absorptionsquerschnitt: $\sum_{l=0}^{\infty} a_l (2l+1)\frac{\lambda^2}{4\pi}$, da a_l immer $\leqq 1$. Nach den Befunden von Ridenour und Yost ist aber z. B. die elastische Streuung der Neutronen in Ag von wesentlich kleinerer Größenordnung als die unelastische Streuung, ein der Theorie strikt widersprechendes Ergebnis. Man wird wohl aus diesen Experimenten den Schluß ziehen müssen, daß das der Theorie zugrunde gelegte dreidimensionale statische Modell des Kerns für *ungeladene* Teilchen nicht ausreicht. Wahrscheinlich ist die ganze Erscheinungsgruppe für Neutronen als Mehrkörperproblem zu behandeln, eine Möglichkeit, auf die bereits bei einer früheren Gelegenheit hingewiesen wurde[2]).

II. $z \neq 0$; *Z sehr klein*. Hier ist das in Kapitel II für den analogen Fall Gesagte wörtlich zu wiederholen.

III. Z groß. In diesem Falle kann bei den üblichen Geschwindigkeiten der einfallenden Teilchen die unabhängige Veränderliche und der Parameter als genügend groß gegen 1 angenommen werden, so daß asymptotische Entwicklungen angewendet werden dürfen. Ist die Bedingung der Quasistationarität erfüllt, d. h. $2\eta_l r_0 \ll 1$, so folgt daraus wie im analogen Fall in Kapitel I, daß auch $\hbar v \eta_l \ll E_r$, so daß wegen der Kleinheit des imaginären

[1]) J. R. Dunning et al., Phys. Rev. (2) **47**, 970, 1935; **48**, 265, 1935; L. N. Ridenour u. D. M. Yost, ebenda (2) **48**, 383, 1935. — [2]) Th. Sexl, Phys. ZS. **35**, 119, 1934.

Bestandteils von E die Komplexizität des Eigenwertes nur für das Kerninnere berücksichtigt zu werden braucht. a_l vereinfacht sich ganz wesentlich, da dann $R_2 = R_1$ und $J_2 = -J_1$. Es folgt

$$a_l = \frac{-4JJ_1}{(R-R_1)^2 + (J-J_1)^2}$$

und als Maximalbedingung für $a_l = 1$ die Relationen $R = R_1$ und $J = -J_1$.

Nun sind wieder die beiden Fälle zu unterscheiden:

1. Unterbergfall:

$$E_r < \frac{e^2 zZ}{r_0} + \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r_0^2}.$$

Bei Einsetzung der für diesen Fall gültigen asymptotischen Entwicklungen, math. Anhang, Fall 2, nimmt a_l die Form an:

$$a_l = \frac{-4J\sqrt{-f(x_0)}\, e^{2\int_{x^*}^{x_0}\sqrt{-f(x)}\,dx}}{\left(R+\sqrt{-f(x_0)}\right)^2 + \left(J - \sqrt{-f(x_0)}\, e^{2\int_{x^*}^{x^0}\sqrt{-f(x)}\,dx}\right)^2}.$$

a_l ist also im allgemeinen von der Größenordnung $e^{-2\int_{x_0}^{x^*}\sqrt{-f(x)}\,dx}$, nur im Resonanzfall, wenn außerdem die Bedingung $J = -J_1$ erfüllt ist, von der Größenordnung 1. Der Faktor $e^{-2\int_{x_0}^{x^*}\sqrt{-f(x)}\,dx}$ beschränkt den Bereich der Absorption auf ein sehr enges Geschwindigkeitsintervall, da er sehr rasch mit v veränderlich ist und wie im analogen Fall bei der Streuung im wesentlichen die Durchlässigkeit des Potentialberges darstellt.

Benutzt man jetzt wieder die angegebene Innenraumspezialisierung: $V = \text{const} = U$ und gleichzeitig asymptotische Darstellungen für die Besselschen Funktionen, so wird

$$R \sim \frac{-n\sin[2nkr_0 - (l+1)\pi] + \frac{\eta_l}{nk}\operatorname{Sin} 2\frac{\eta_l}{n}r_0}{\operatorname{Cof} 2\frac{\eta_l}{n}r_0 - \cos[2nkr_0 - (l+1)\pi]},$$

$$J \sim -\frac{n\operatorname{Sin} 2\frac{\eta_l}{n}r_0 + \frac{\eta_l}{nk}\sin[2nkr_0 - (l+1)\pi]}{\operatorname{Cof} 2\frac{\eta_l}{n}r_0 - \cos[2nkr_0 - (l+1)\pi]}.$$

Ist nun 1. $\frac{\eta_l}{n} r_0 \gg 1$, was außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Theorie liegt, so wird $R \sim \frac{\eta_l}{n k}$ und $J \sim -n$. a_l nimmt die einfache Gestalt an:

$$a_l = \frac{4 n \sqrt{-f(x_0)}\, e^{2\int_{x^*}^{x_0} \sqrt{-f(x)}\, dx}}{\left(\sqrt{-f(x_0)} + \frac{\eta_l}{n k}\right)^2 + n^2} = G,$$

mithin gleich der Durchlässigkeit des Coulomb-Berges.

Ist 2. $\frac{\eta_l}{n} r_0 \ll 1$, so wird $R \sim -n \operatorname{tg}\left(n k r_0 - \frac{l+1}{2}\pi\right)$ und

$$J \sim -n\, 2 \frac{\eta_l}{n} r_0 \frac{1}{2 \cos^2\left(n k r_0 - \frac{l+1}{2}\pi\right)} - \frac{\eta_l}{n k} \operatorname{tg}\left(n k r_0 - \frac{l+1}{2}\pi\right)$$

und daher

$$a_l = \frac{4 \sqrt{-f(x_0)} \dfrac{\eta_l r_0}{\cos^2\left(n k r_0 - \frac{l+1}{2}\pi\right)} e^{2\int_{x^*}^{x_0} \sqrt{-f(x)}\, dx}}{\left\{-n \operatorname{tg}\left(n k r_0 - \frac{l+1}{2}\pi\right) + \sqrt{-f(x_0)}\right\}^2 + \left\{\dfrac{\eta_l r_0 \left(1 + \frac{\sin[2 n k r_0 - (l+1)\pi]}{2 n k r_0}\right)}{\cos^2\left(n k r_0 - \frac{l+1}{2}\pi\right)} + \sqrt{-f(x_0)}\, e^{2\int_{x^*}^{x_0} \sqrt{-f(x)}\, dx}\right\}}.$$

Die Resonanzbedingung $n \operatorname{tg}\left(n k r_0 - \frac{l+1}{2}\pi\right) = \sqrt{-f(x_0)}$ ist mit der aus Kap. I identisch, während die Bedingung zur Berechnung von η_l, nämlich

$$\frac{\eta_l r_0 \left(1 + \frac{\sin[2 n k r_0 - (l+1)\pi]}{2 n k r_0}\right)}{\cos^2\left(n k r_0 - \frac{l+1}{2}\pi\right)} = \sqrt{-f(x_0)}\, e^{2\int_{x^*}^{x_0} \sqrt{-f(x)}\, dx}$$

nach einfacher Umformung übergeht in

$$= \frac{\varepsilon_l r_0}{n^2}\left(n^2 + (\sqrt{-f(x_0)})^2\right),$$

was auf Grund der Resonanzbedingung äquivalent ist mit $\eta_l = \varepsilon_l$. Ein Resultat, dessen anschauliche Bedeutung auf Grund des Helmholtzschen Reziprozitätssatzes unmittelbar einleuchtet.

2. Überbergfall:

$$E_r > \frac{e^2 z Z}{r_0} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r_0^2}.$$

Bei Einsetzung der für diesen Fall gültigen asymptotischen Entwicklungen, math. Anhang, Fall 1, nimmt a_l die Form an:

$$a_l = \frac{-4J\sqrt{f(x_0)}}{R^2 + \left(J - \sqrt{f(x_0)}\right)^2},$$

wobei R und J die bereits oben angegebene Bedeutung haben.

Ist wieder 1. $\frac{\eta_l}{n} r_0 \gg 1$, was außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Theorie liegt, so wird $R \sim \frac{\eta_l}{nk}$, $J \sim -n$, also

$$a_l = \frac{4n\sqrt{f(x_0)}}{\left(\frac{\eta_l}{nk}\right)^2 + \left(n + \sqrt{f(x_0)}\right)^2} = G,$$

was wieder mit der Durchlässigkeit des Coulomb-Berges identisch ist.

Ist 2. $\frac{\eta_l}{n} r_0 \ll 1$, so findet man

$$a_l = \frac{4\sqrt{f(x_0)}\,\dfrac{\eta_l r_0\left(1 + \dfrac{\sin\left[2nkr_0 - (l+1)\pi\right]}{2nkr_0}\right)}{\cos^2\left(nkr_0 - \dfrac{l+1}{2}\pi\right)}}{n^2 \operatorname{tg}^2\left(nkr_0 - \dfrac{l+1}{2}\pi\right) + \left\{\dfrac{\eta_l r_0\left(1 + \dfrac{\sin\left[2nkr_0 - (l+1)\pi\right]}{2nkr_0}\right)}{\cos^2\left(nkr_0 - \dfrac{l+1}{2}\pi\right)} + \sqrt{f(x_0)}\right\}^2}$$

Doch kann jetzt auch an den Stellen $\operatorname{tg}\left(nkr_0 - \frac{l+1}{2}\pi\right) = 0$ a_l nicht den Höchstwert 1 erreichen, da die Bedingung $\eta_l r_0 = \sqrt{f(x_0)}$ wegen der Vernachlässigbarkeit von $(\eta_l r_0)^2$ nicht erfüllbar ist.

Mathematischer Anhang.

Herleitung und Zusammenstellung der benutzten asymptotischen Entwicklungen. Geht man in die Wellengleichung

$$\Delta\psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0$$

mit dem Ansatz

$$\psi = \frac{1}{kr}\chi_l(kr)\,P_l(\cos\vartheta)$$

ein, schreibt für die unabhängige Veränderliche $kr = x$ und für die abhängige Veränderliche y, so ergibt sich für y die lineare, homogene, gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \left(1 - \frac{\varkappa}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2}\right)y = 0,$$

mit $k = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}E}$; $\varkappa = \frac{e^2 zZ}{\hbar}\sqrt{\frac{2\mu}{E}}$. Diese Differentialgleichung wurde für $l = 0$ in früheren Arbeiten des Verf. [1]) eingehend untersucht. Die asymptotischen

[1]) Th. Sexl, ZS. f. Phys. **56**, 72, 1929; **81**, 163, 1933; **87**, 105, 1934.

Entwicklungen konnten in diesem Falle nach der eleganten Sattelpunktmethode hergeleitet werden. Für $l \neq 0$ ist jedoch die Sattelpunktmethode nicht anwendbar. Man muß daher auf die vom Verf. bereits bei einer früheren Gelegenheit [1]) herangezogene Integrationsmethode von Poincaré-Horn zurückgreifen.

Zu diesem Zwecke schreibt man die Differentialgleichung in der Form

$$\frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}x^2} + f(x)\, y = 0,$$

wobei $f(x) = 1 - \frac{\varkappa}{x} - \frac{l(l+1)}{x^2}$ gesetzt ist. Geht man dann mit dem Ansatz

$$y = e^{\int g(x)\,\mathrm{d}x}$$

in die Differentialgleichung ein, so erhält man, da

$$y' = g e^{\int g\,\mathrm{d}x} \quad \text{und} \quad y'' = (g' + g^2)\, e^{\int g\,\mathrm{d}x}$$

die Riccatische Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x} = -f(x) - g^2.$$

Bedeutet nun λ einen Entwicklungsparameter und setzt man

$$g = g_0 + \lambda g_1 + \cdots$$

unter der Voraussetzung $\lambda g_1 \ll g_0$, so erhält man weiter, wenn nur die Glieder höchster Größenordnung beibehalten werden:

$$g_0' + \cdots + g_0^2 + 2\lambda g_0 g_1 + \cdots + f(x) = 0.$$

Diese Gleichung zerfällt nach dem angegebenen Approximationsgesichtspunkt in die beiden folgenden:

$$g_0^2 = -f(x)$$

$$g_0' + 2\lambda g_0 g_1 = 0.$$

Daraus folgt:

$$g_0 = \pm\sqrt{-f(x)},$$

$$\lambda g_1 = -\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\ln g_0$$

und daher

$$y = \exp.\left\{\int \pm\sqrt{-f(x)}\,\mathrm{d}x - \tfrac{1}{2}\ln g_0\right\}$$

oder

$$y_l^{(1),(2)} = \frac{N_{\varkappa,l}}{\pm i}\,\frac{1}{\sqrt[4]{-f(x)}}\, e^{\pm\int_{x^*}\sqrt{-f(x)}\,\mathrm{d}x}$$

Als untere Integrationsgrenze wurde dabei der Umkehrpunkt x^*, definiert durch die positive Nullstelle der quadratischen Gleichung $f(x) = 0$ zugrunde gelegt. Der Faktor $\mp i N_{\varkappa,l}$ wurde aus Normierungsgründen hinzugefügt.

Der Gültigkeitsbereich dieser asymptotischen Darstellung ergibt sich aus der oben angegebenen Approximationsbedingung $\lambda g_1 \ll g_0$, was äquivalent ist mit $-\frac{g_0'}{2 g_0} \ll g_0$. Setzt man hier g_0 ein, so folgt

$$\left|\frac{f'}{4 f^{3/2}}\right| \ll 1$$

als Bedingung für die Anwendbarkeit der asymptotischen Darstellung.

[1]) Th. Sexl, ZS. f. Phys. **56**, 72, 1929, insbesondere S. 92—93.

Für alles Weitere sind nun drei Fälle zu unterscheiden:

1. $E > 0$; *Außenbergfall*: $\frac{\varkappa}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2} < 1$; Gebiet 1 in Fig. 1. Dort gilt in einfacher Verallgemeinerung des Sattelpunktresultates[1]) für $l = 0$:

$$y_l^{(1)} \sim \frac{1}{i} \frac{N_{\varkappa,l}\, e^{\frac{i\pi}{4}}}{\sqrt[4]{f(x)}}\, e^{i\int_{x^*}\sqrt{f(x)}\,dx},$$

$$y_l^{(2)} \sim -\frac{1}{i} \frac{N_{\varkappa,l}\, e^{-\frac{i\pi}{4}}}{\sqrt[4]{f(x)}}\, e^{-i\int_{x^*}\sqrt{f(x)}\,dx} = \overline{y_l^{(1)}}.$$

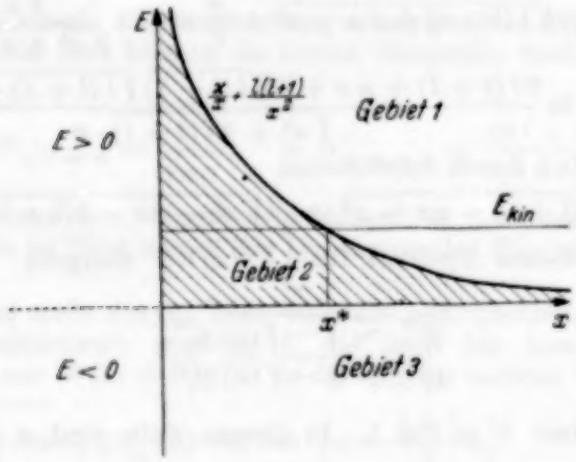


Fig. 1.

Dabei ist $\varkappa$ und x als reell vorausgesetzt und es gilt:

$$\int_{x^*}\sqrt{f(x)}\,dx = \sqrt{x^2 - \varkappa x - l(l+1)} - \frac{\varkappa}{2}\ln\frac{2x - \varkappa + 2\sqrt{x^2 - \varkappa x - l(l+1)}}{\sqrt{\varkappa^2 + 4\,l(l+1)}}$$

$$- \sqrt{l(l+1)}\ \text{arc tg}\ \frac{2\sqrt{l(l+1)}\,\sqrt{x^2 - \varkappa x - l(l+1)}}{2\,l(l+1) + \varkappa x};$$

$$y_l^{(1)'} \sim i\sqrt{f(x)}\ y_l^{(1)},$$

$$y_l^{(2)'} \sim -i\sqrt{f(x)}\ y_l^{(2)}.$$

Da für $x \gg \varkappa$: $y_l^{(1)} \sim e^{ix}$ und $y_l^{(2)} \sim e^{-ix}$, stellt also $y_l^{(1)}$ physikalisch die weglaufende, $y_l^{(2)}$ die einfallende Welle dar. Infolgedessen repräsentiert das ganze transzendente Integral

$$G = \frac{y_l^{(1)} + y_l^{(2)}}{2} = \Re\,(y_l^{(1)})$$

die stehende Welle.

---

[1]) Die sogenannte Wentzel-Kramers-Brillouin-Methode würde das gleiche Ergebnis liefern; vgl. z. B. E. C. Kemble, Phys. Rev. (2) **48**, 549, 1935.

2. $E > 0$; ***Innenbergfall***: $\frac{\varkappa}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2} > 1$; Gebiet 2 in Fig. 1. Dort gilt in einfacher Verallgemeinerung des Sattelpunktresultates für $l = 0$:

$$y_l^{(1)} \sim \frac{1}{i} \frac{N_{\varkappa, l}}{\sqrt[4]{-f(x)}} \left\{ e^{-\int_{x^*}^{x} \sqrt{-f(x)}\,\mathrm{d}x} + \frac{i}{2} e^{+\int_{x^*}^{x} \sqrt{-f(x)}\,\mathrm{d}x} \right\},$$

$$y_l^{(2)} \sim -\frac{1}{i} \frac{N_{\varkappa, l}}{\sqrt[4]{-f(x)}} \left\{ e^{-\int_{x^*}^{x} \sqrt{-f(x)}\,\mathrm{d}x} - \frac{i}{2} e^{+\int_{x^*}^{x} \sqrt{-f(x)}\,\mathrm{d}x} \right\} = \overline{y_l^{(1)}}$$

für reelle $\varkappa$ und x.

Dabei ist

$$\int_{x^*}^{x} \sqrt{-f(x)}\,\mathrm{d}x = \sqrt{l(l+1) + \varkappa x - x^2} + \frac{\varkappa}{2} \arcsin \frac{2x - \varkappa}{\sqrt{\varkappa^2 + 4l(l+1)}} - \frac{\varkappa \pi}{4}$$
$$- \sqrt{l(l+1)} \ln \frac{2l(l+1) + \varkappa x + 2\sqrt{l(l+1)}\sqrt{l(l+1) + \varkappa x - x^2}}{\sqrt{\varkappa^2 + 4l(l+1)} \cdot x},$$

was selbstverständlich durch Substitution

$$\sqrt{l(l+1) + \varkappa x - x^2} \to i\sqrt{x^2 - \varkappa x - l(l+1)}$$

in den oben angegebenen Ausdruck für $\int_{x^*}^{x} \sqrt{f(x)}\,\mathrm{d}x$ übergeht. Ferner gilt:

$$y_l^{(1)'} \sim \sqrt{-f(x)}\, y_l^{(2)},$$
$$y_l^{(2)'} \sim \sqrt{-f(x)}\, y_l^{(1)}.$$

3. $E < 0$; Gebiet 3 in Fig. 1. In diesem Falle sind $x = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2} E}\, r$ und $\varkappa = \frac{e^2 z Z}{\hbar} \sqrt{\frac{2\mu}{E}}$ rein imaginär; es wird dann bei Substitution $x \to ix$ und $\varkappa \to -i\varkappa$:

$$y_l^{(1)} \sim \frac{1}{i} \frac{N_{-i\varkappa, l}\, e^{\frac{i\pi}{4}}}{\sqrt[4]{1 + \frac{\varkappa}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2}}} e^{-\int_{x^*}^{x} \sqrt{1 + \frac{\varkappa}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2}}\,\mathrm{d}x}$$

$$y_l^{(2)} \sim -\frac{1}{i} \frac{N_{-i\varkappa, l}\, e^{-\frac{i\pi}{4}}}{\sqrt[4]{1 + \frac{\varkappa}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2}}} e^{+\int_{x^*}^{x} \sqrt{1 + \frac{\varkappa}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2}}\,\mathrm{d}x}$$

Dabei ist:

$$\int_{x^*}^{x} \sqrt{1 + \frac{\varkappa}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2}}\,\mathrm{d}x = \sqrt{x^2 + \varkappa x + l(l+1)} + \frac{\varkappa}{2} \ln \frac{2x + \varkappa + 2\sqrt{x^2 + \varkappa x + l(l+1)}}{\sqrt{\varkappa^2 - 4l(l+1)}}$$
$$- \sqrt{l(l+1)} \ln \frac{2l(l+1) + \varkappa x + 2\sqrt{l(l+1)}\sqrt{x^2 + \varkappa x + l(l+1)}}{-\sqrt{\varkappa^2 - 4l(l+1)} \cdot x};$$

$$y_l^{(1)'} \sim -\sqrt{1 + \frac{\varkappa}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2}}\, y_l^{(1)},$$

$$y_l^{(2)'} \sim \sqrt{1 + \frac{\varkappa}{x} + \frac{l(l+1)}{x^2}}\, y_l^{(2)}.$$

x^* ist wieder definiert als größere Wurzel der quadratischen Gleichung

$$x^2 + \varkappa x + l(l+1) = 0;\ k = \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar^2}|E|} \text{ und } \varkappa = \frac{e^2 zZ}{\hbar}\sqrt{\frac{2\mu}{|E|}}.$$

Der Normierungsfaktor $N_{\varkappa, l}$ in $y^{(1)}$ und $y^{(2)}$ ist dabei so bestimmt zu denken, daß

$$\frac{1}{kr}\chi_l^{(1),(2)} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, k\, e^{-\frac{\pi\varkappa}{4}} \frac{\left|\Gamma\left(\frac{i\varkappa}{2} + l + 1\right)\right|}{(2l+1)!} \cdot \frac{1}{kr} y_l^{(1),(2)}.$$

Dann wird nämlich für $r \to \infty$

$$\chi_l^{(1),(2)} \sim \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp.\left\{\pm i\left(kr - \frac{\varkappa}{2}\ln 2kr - \frac{(l+1)}{2}\pi + \sigma(l,\varkappa)\right\}\right.$$

(Gordons Normierung). Die Bestimmung seines exakten Wertes ist allerdings nicht möglich. Wohl aber können die beiden Grenzfälle bestimmt werden:

$$1.\ N_{\varkappa, l=0} = \frac{e^{\frac{\pi\varkappa}{2}}}{\sqrt{\varkappa\pi}};\quad 2.\ N_{\varkappa=0, l} = \frac{(2l+1)!}{l!}.$$

Es ist dies jedoch aus dem Grunde kein Mangel, da der exakte Wert gar nicht gebraucht wird, da im Text immer nur Quotienten der Funktionen $y^{(1)}$, $y^{(2)}$ auftreten.

Schließlich sei noch die im Text benutzte asymptotische Darstellung der Besselschen Funktionen[1]) angemerkt, die auch für komplexes Argument gültig ist, sofern nur $\Re(x) > 0$, d. h. in der ganzen rechten Halbebene:

$$\sqrt{\frac{1}{2}\pi x}\, J_{l+1/2}(x) \sim \cos\left(x - \frac{l+1}{2}\pi\right),$$

$$\frac{J'_{l+1/2}(x)}{J_{l+1/2}(x)} \sim -\operatorname{tg}\left(x - \frac{l+1}{2}\pi\right) - \frac{1}{2x}.$$

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität.

---

[1]) Vgl. z. B. Jahnke-Emde, Funktionentafeln, 2. Aufl., S. 192 ff., Leipzig B. G. Teubner, 1933.

Über Koinzidenzen von Ultrastrahlungs-Stößen.

Von **Heinz Nie** in Königsberg i. Pr.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Februar 1936.)

Mit einer Koinzidenzanordnung von zwei Ionisationskammern wurde die Absorption der Stoßstrahlung untersucht. Die Koinzidenzhäufigkeit nimmt bei wachsender Absorberschicht zwischen den Kammern mit einer mittleren Reichweite von 5 bis 6 cm Pb ab. Es zeigt sich, daß bei der Koinzidenz in vielen Fällen der Stoß in der unteren Kammer größer ist als der in der oberen Kammer, auch wenn Absorberschichten bis zu 9 cm Pb zwischen den Kammern liegen. Aus den Messungen wird geschlossen, daß der Stoß vielfach nicht durch eine, sondern durch mehrere Korpuskelgarben verschiedenen Entstehungszentrums hervorgerufen wird; ferner, daß die Stoßkorpuskeln eine mittlere Reichweite von rund 5 cm Pb, die sie primär auslösenden Strahlen eine von ähnlicher Größe haben.

In einer früheren Arbeit[1]) (im folgenden mit „A" bezeichnet) wurde über Versuche zur Bestimmung von Natur und Reichweite der bei den Hoffmannschen Stößen wirksamen Strahlenpartikel berichtet. Die dort aufgenommene Auslösungskurve für Stöße (Stoßhäufigkeit als Funktion der Panzerschichtdicke) zeigte für Pb ein Maximum bei 4 bis 5 cm, für Fe ein solches zwischen 10 und 15 cm; für Al war es bei 50 cm noch nicht erreicht. Da die beobachteten Kurven sich anscheinend nicht in einfacher Form durch Exponentialfunktionen darstellen lassen, konnten irgendwelche näheren Aussagen über die Folge der Atomprozesse, die zu einem Stoß führen, nicht gemacht werden. Es wurde daher der Versuch gemacht, die weitere Klärung sowie eine weitere Reichweitenbestimmung noch von einer anderen Seite her in Angriff zu nehmen, nämlich durch Beobachtungen über das gleichzeitige Auftreten der Stöße in zwei übereinanderliegenden Kammern.

§ 1. Die Koinzidenzanordnung der Ionisationskammern.

Das Schema des Versuches war folgendes (siehe hierzu auch Fig. 1): Eine über der oberen Kammer I liegende Materieschicht, die eine maximale Stoßhäufigkeit liefert, dient als „Auslöser" *S*. Zwischen die übereinanderliegenden Kammern wird eine weitere Materieschicht geschoben, die die Rolle des „Absorbers" *T* spielt.

Daß eine unter der Kammer liegende Materieschicht keine Erhöhung der Stoßhäufigkeit gibt, daß diese also nicht merklich als Auslöser wirkt, ist schon früher (in A) festgestellt worden.

---

[1]) H. Nie, ZS. f. Phys. **99**, 453, 1936, im folgenden mit „A" bezeichnet.

Eine Koinzidenz von Stößen könnte dann durch zwei Typen von Strahlungsvorgängen entstehen:

1. Die ionisierenden Korpuskeln haben selbst eine beträchtliche Reichweite, so daß dieselben Korpuskeln den Stoß in der oberen und der unteren Kammer hervorrufen.

Haben dabei die Stoßkorpuskeln einer Garbe einigermaßen einheitliche Richtung und Reichweite, so gibt die „Absorption" der Koinzidenzzahl mit wachsender Absorberdicke T direkt die Absorption dieser Stoßkorpuskeln wieder. Werden jedoch die einzelnen Korpuskeln der Garbe etwa als Quanten, also exponentiell, absorbiert, so wird das Verhältnis

$$Q = \frac{\text{Stoßgröße in unterer Kammer}}{\text{Stoßgröße in oberer Kammer}}$$

exponentiell abnehmen, da die Stoßgröße ein Maß für die Zahl der durchgehenden Korpuskeln ist. Die Koinzidenzzahl sinkt in diesem Falle nur insofern, als die Stoßgröße in der unteren Kammer zu klein wird, um beobachtet werden zu können.

2. Die ionisierenden Korpuskeln haben nur eine kurze Reichweite und sind nicht merklich imstande, beide Kammern gleichzeitig zu durchsetzen. Sie werden für jede Kammer getrennt und nacheinander von einer (ionisierenden oder nicht ionisierenden) Strahlenpartikel erzeugt.

In diesem Falle werden die Stoßgrößen in beiden Kammern bei einer Koinzidenz unabhängig voneinander, höchstens durch die Natur der gemeinsamen erzeugenden Strahlenpartikel bedingt sein. Die Absorption der Koinzidenzzahl gibt die Absorption dieser Strahlenpartikel wieder, wenn sie längs ihrer ganzen Bahn durch Bildung von Korpuskelgarben Energie verliert.

Im allgemeinen Falle können natürlich beide Typen von Koinzidenzen sich überlagern oder auch das Ergebnis durch uneinheitliche Richtung der Strahlen, Nichterkennbarkeit sehr kleiner Stöße usw. verwischen.

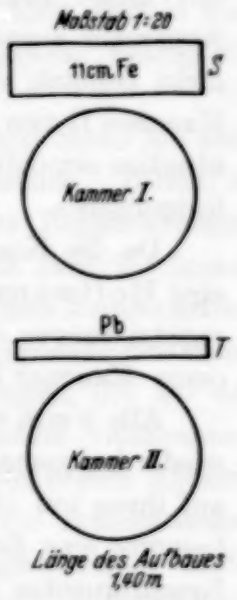


Fig. 1. Querschnitt der Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung war entsprechend den hier skizzierten Grundgedanken die folgende: Zwei gleich große zylindrische Ionisationskammern I und II von 1,43 m Länge, 35 cm Durchmesser, 4 mm Stahlwand, Ionisationsvolumen 142 Liter, gefüllt mit 6,1 at technischem Stickstoff (bei 20° C) lagen parallel übereinander mit einem Zwischenraum von 20 cm. Die geo-

metrischen Verhältnisse gehen aus Fig. 1 hervor, die einen vertikalen Querschnitt durch den Aufbau darstellt.

Über der oberen Kammer I befand sich mit 3 cm Zwischenraum der Auslöser S, eine 11 cm dicke Schicht Fe von einer Fläche $0{,}4 \times 1{,}4$ m². Zwischen die Kammern wurde der Absorber T in wechselnder Stärke und von einer Fläche von ebenfalls 40×140 cm² geschoben. Er lag 1 cm über der unteren Kammer II auf einem 3 mm starken Fe-Blech, welches ständig, auch bei entferntem Absorber T, liegen blieb, so daß neben diesem ständig 2×4 mm (Kammerwand) + 3 mm = 11 mm Fe als Absorber wirkte.

Die ganze Anordnung lag in einem versteiften Gestell aus vier vertikalen Holzbalken und war in einem freistehenden Schuppen mit Holzdach (wie in A) aufgestellt. Der Abstand der Ionisationskammern von den Wänden des Beobachtungsraumes betrug 2,4 m. Die untere Kammer befand sich in 1,4 m Höhe über dem Zementboden des Raumes.

§ 2. Die Registrierung und Auswertung der Stöße und Koinzidenzen.

An die obere Kammer I war ein Gehäuse mit Kompensationseinrichtung angesetzt, in ähnlicher, jedoch verbesserter Konstruktion wie in A beschrieben. Es war ursprünglich beabsichtigt, die Koinzidenzmessungen mit dieser Kammer und jener bei früheren Messungen (A) benutzten Apparatur auszuführen. Diese Zusammenstellung wurde schließlich doch nicht benutzt, da sich Gelegenheit bot, die Kammer I mit einer anderen Kammer II von genau gleicher Größe zu kombinieren[1]). Es wurde dadurch überdies ermöglicht, die in A beschriebenen Messungen ohne Unterbrechung fortzuführen.

Da die Kompensation des Ionenstromes an dieser Apparatur II über eine Hoffmannsche Walze[2]) erfolgte, von derem Betrieb die Koinzidenzregistrierungen sowieso abhingen, wurde diese Kompensation auch für die obere Kammer I mitbenutzt und der Drehkondensator stillgelegt.

Alle 5 min wurden die Elektroden gleichzeitig geerdet und kurz darauf wieder frei gemacht. Nach je 2 Stunden wurde die Kompensationsspannung auf ihren um etwa 100 Volt höheren Anfangswert zurückgeführt. Beides besorgte eine Schaltuhr über verschiedene Relais. Sie wurde durch einen Synchronmotor angetrieben und war so dimensioniert, daß durch schnelle Kontaktfolge nur 85 sec an der stündlichen Registrierzeit verloren gingen.

---

[1]) Herrn E. Stuhlweißenburg habe ich zu danken, daß er mir zu diesen Koinzidenzmessungen mit seiner fertig laufenden Apparatur zur Verfügung stand. Über diese Apparatur wird später von ihm selbst näher berichtet werden. — [2]) Über das Prinzip der Hoffmannschen Walze siehe G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **80**, 779, 1926.

Als Kompensationskondensatoren wurden an jeder der beiden Apparaturen die Kapazitäten Kammerwand—Zentralelektrode mit ausgenutzt, um die Gesamtkapazitäten nicht unnötig zu erhöhen; ferner zur genauen Abgleichung des zu influenzierenden Stromes noch in jeder Apparatur ein kleiner Kondensator variabler Kapazität. Als solcher diente in der oberen Apparatur I der Drehkondensator, der genau eingestellt werden konnte. Außerdem konnte der Influenzierungsstrom für beide Apparaturen gleichzeitig durch Veränderung des Hilfsstromes der Hoffmannschen Walze variiert werden.

Wegen der Spannungsänderungen an der Kammerwand mußte durch genügend hohe Feldspannung dafür gesorgt werden, daß gute Sättigung im Ionenstrom vorhanden war. Zu diesem Zweck, sowie auch zur Verkleinerung der Stoßabscheidungszeiten, wurde zwischen Kompensationsspannung und Kammerwand eine konstante Spannung von 600 Volt gelegt, so daß die Feldspannung in je 2 Stunden den Bereich + 650 bis + 550 Volt durchlief. Die Wände der beiden Kammern lagen stets auf gleichem Potential. Die Ladung der Elektrode wurde bei der oberen Apparatur zu dem im Kondensatorgehäuse befindlichen Lindemann-Elektrometer geführt. Die untere Apparatur war mit einem Wulf-Einfadenelektrometer versehen. Die Empfindlichkeit der oberen Apparatur hielt sich in den Grenzen 0,4 bis 0,5 mm je Me, bei der unteren Apparatur betrug sie während der Messungen 0,6 mm je Me[1]).

Die Registrierfilme wurden stets zunächst getrennt auf Stöße hin ausgewertet. Danach erfolgte die Feststellung der Koinzidenzen. Zeiten, in denen nicht beide Apparaturen gleichzeitig auswertbare Registrierungen lieferten, wurden überhaupt nicht verwertet. Wenn auch zunächst darauf verzichtet werden mußte, beide Elektrometerfäden auf einen Registrierfilm abzubilden, so war es doch möglich, zeitlich zusammenfallende Bildlinien auf den Registrierungen mit einer Genauigkeit festzulegen, die bei der relativ geringen Stoßhäufigkeit für die Koinzidenzdefinition vollkommen ausreichend war. Die Registriergeschwindigkeit war bei beiden Apparaturen die gleiche und betrug 5 mm pro min. Durch die automatischen Schaltungen waren alle 5 min (= 25 mm auf der Registrierung) Hilfsmarken vorhanden und es war möglich, den Zeitpunkt einer Bildlinie auf 6 sec genau festzulegen.

---

[1]) Die Bauweise der Elektroden, die Schaltung der Anordnung, die photographische Registrierung und Auswertung der Stöße waren dem in A mitgeteilten analog. Die Anordnung wird inzwischen vervollkommnet, wobei besonders auf gleiche Empfindlichkeit und gleiche Einstellzeit der Elektrometer geachtet wird.

Zwei Stöße in der oberen und der unteren Kammer wurden dann als koinzident angesehen, wenn sie innerhalb der Trennzeit von $t = 6$ sec gleichzeitig auftraten. Die Häufigkeit der zufälligen Koinzidenzen ergibt sich aus der Gleichung

$$Z = 2 \cdot t \cdot H_1 \cdot H_2,$$

worin H_1 und H_2 die Stoßhäufigkeiten in den beiden Kammern bei getrennter Anordnung sind. Da es sich hier nur um eine Abschätzung zu handeln braucht, können die weder genau bekannten, noch überhaupt experimentell bestimmbaren Größen H_1 und H_2 durch die bestimmt größeren Stoßhäufigkeiten ersetzt werden, die einschließlich der als systematische Koinzidenzen zu rechnenden Stöße in den Kammern wirklich gemessen wurden. Diese betrugen im höchsten Falle 2,4 pro Stunde. Die Häufigkeit der zufälligen Koinzidenzen ergibt sich daraus zu

$$Z < 0{,}02 \text{ pro Stunde},$$

welcher Wert innerhalb der statistischen Fehler der gemessenen Stoß- und Koinzidenzhäufigkeiten liegt.

§ 3. Die Bedeutung der Koinzidenzen-„Absorption".

Unter drei verschiedenen Absorberbedingungen: 0, 4 und 9 cm Pb wurden Registrierungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 1 zusammengestellt sind[1]). H_1 und H_2 bedeuten hier die gemessenen Stoßhäufigkeiten in der oberen und in der unteren Kammer einschließlich der zu Koinzidenzen gehörenden Stöße. H_K ist die Häufigkeit der Koinzidenzen selbst. Ferner ist T die gesamte Beobachtungszeit.

Tabelle 1. Abnahme der Koinzidenzhäufigkeit bei wachsender Absorberdicke T.

Pb-Absorberdicke	Registrierzeit in Std. T	Stoßzahl pro Std. H_1	Stoßzahl pro Std. H_2	Koinzidenzzahl pro Std. H_K	In % H_K/H_1
0	115	2,3	2,2	0,98	42,5
4 cm	155	2,4	2,0	0,41	16,8
9 cm	118	2,3	2,0	0,22	9,6

Trägt man den Ausdruck $\lg \frac{H_K}{H_1}$ bzw. $\lg H_K$ als Funktion der Absorberdicke auf, so zeigt sich die in Fig. 2 dargestellte Abnahme. Innerhalb der

[1]) Teilergebnisse wurden bereits mitgeteilt auf dem XI. Deutschen Physiker- und Mathematiker-Tag Stuttgart 1935, s. Phys. ZS. **36**, 789, 1935 oder ZS. f. techn. Phys. **16**, 395, 1935.

statistischen Meßunsicherheit, deren Größe in der Figur als senkrechte Strecke gezeichnet ist, liest man daraus einen exponentiellen Abfall der Koinzidenzhäufigkeit mit einer mittleren Reichweite von rund 5 bis 6 cm Pb[1]) ab. Eine Aufteilung aller Stöße der oberen Kammer nach drei Größenklassen (< 4 Me, 4 bis 8 Me, > 8 Me) zeigt, daß in diesen drei Klassen der Prozentsatz derjenigen Stöße, die koinzident mit einem Stoß der unteren Kammer auftreten, sehr verschieden ist und mit zunehmender Stoßgröße oben größer wird. Tabelle 2 zeigt diese drei Prozentsätze für die drei Absorberbedingungen.

Dies hat seinen Grund wahrscheinlich darin, daß bei den kleinen Stößen der oberen Kammer, die koinzidierenden der unteren Kammer schon vielfach zu klein werden, um noch erkannt zu werden. Dadurch erklärt es sich, daß beim Übergang zu 9 cm Absorber dieser Prozentsatz bei den großen Stößen nur auf die Hälfte, bei den kleinen aber auf den 5. bis 6. Teil sinkt. Man darf hieraus nun nicht den Schluß ziehen, daß also die Halbwertsdicke „in Wirklichkeit" größer, nämlich etwa 9 cm Pb ist. Denn wenn in der oberen Kammer z. B. alle Stöße < 4 Me von der Betrachtung ausgeschlossen würden, so müßte dasselbe auch für die Stöße < 4 Me in der unteren Kammer geschehen, d. h. auch die Koinzidenzzahl der großen Stöße würde nunmehr mit wachsender Absorberdicke viel stärker abnehmen, da die koinzidenten Stöße < 4 Me nicht mehr aufgefunden werden.

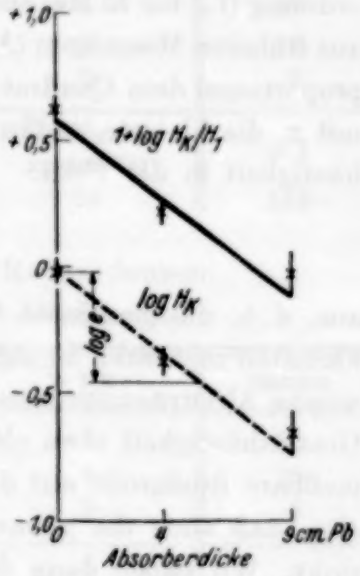


Fig. 2. „Absorption" der Koinzidenzen.

Tabelle 2. Relative Koinzidenzzahlen für die einzelnen Stoßgrößengruppen.

Absorber	Stoßgrößengruppe		
	< 4 Me	4—8 Me	> 8 Me
4 cm	29 %	57 %	86 %
4 cm Pb	8	21	59
9 cm Pb	5	11	42

Diese Erklärung kann durch die Häufigkeitswerte bestätigt werden, die man erhält, wenn man als Stöße nur diejenigen von einer Mindestgröße 4 Me zuläßt. Es werden dann folgende Koinzidenzhäufigkeiten erhalten:

[1]) Über ein ähnliches Ergebnis berichtet W. Messerschmidt, Phys. ZS. **36**, 788, 1935; ZS. f. techn. Phys. **16**, 394, 1935.

Bei Absorber

0 cm	. . . . .	0,36 pro Stunde
4 cm Pb	. . . . .	0,15 „ „
9 cm Pb	. . . . .	0,08 „ „

Auch aus diesen Zahlen ergibt sich eine mittlere Reichweite von 5 bis 6 cm Pb.

Eine Überschlagsrechnung aus der Größenverteilung macht das verständlich. Für die Häufigkeitsstatistik gehen die Stöße etwa einer Größenordnung (1,5 bis 15 Me) ein. In diesem Bereich zeigt es sich, wie auch schon aus früheren Messungen (A) hervorgeht, daß die Häufigkeit etwa umgekehrt proportional dem Quadrat der Stoßgröße ist. Bezeichnen wir die Stoßgröße mit x, die kleinste meßbare Stoßgröße mit a, so drückt sich die Gesamthäufigkeit in der Form

$$H = C \cdot \int_a^\infty \frac{dx}{x^2} = \frac{C}{a}$$

aus, d. h. die gemessene Gesamthäufigkeit ist verkehrt proportional der kleinsten meßbaren Stoßgröße. Sinken nun die Stoßgrößen durch irgendwelche Absorptionsprozesse im Mittel auf den n-ten Teil, so ist das für die Gesamthäufigkeit etwa gleichbedeutend damit, daß im Mittel die kleinste meßbare Stoßgröße auf den n-fachen Wert gehoben wird. Die Folge ist also, daß auch die gemessene Gesamtstoßhäufigkeit auf den n-ten Teil sinkt. Wir haben dann das Ergebnis, daß die Abnahme der Koinzidenzhäufigkeit ein direktes, ziemlich zuverlässiges Maß für die Abnahme der Stoßgrößen infolge Absorption der Stoßkorpuskeln im Absorber T ist, vorausgesetzt, daß die Koinzidenzen wirklich dadurch entstehen, daß eine in der Auslöseschicht S entstandene Korpuskelgarbe den Stoß in beiden Kammern hervorruft.

§ 4. Die Stoßgrößen und die Absorption der Stoßkorpuskeln.

Es stand aber zunächst noch die Entscheidung darüber aus, ob die Koinzidenzen wirklich nur durch Stoßkorpuskeln zustandekommen, die beide Kammern durchsetzen. Es sollte daher weitere Klärung von seiten der Stoßgrößen her erfolgen.

Die mittlere Stoßgröße der bei den Koinzidenzen auftretenden Stöße betrug bei der Absorberdicke

Tabelle 3.

	Oben	Unten	Unten/Oben
0 cm	5,7 Me	5,2 Me	90 %
4 cm Pb	8,1	6,6	78
9 cm Pb	8,7	6,1	70

Tabelle 4. Größenverteilung der Koinzidenzen.
Absorber 0 cm. Registrierzeit 115 Stunden.

Q-Zahl	< 4 Me	4–8 Me	> 8 Me	Summe
< 35 %	—	1	5	6
35— 75	10	16	3	29
75—110	14	18	6	38
110—150 %	19	2	6	27
150—200	5	2	3	10
> 200	2	0	0	2
			+ 1 nicht ausmeßbar	+ 1
Summe	50	39	24	113

Tabelle 5. Größenverteilung der Koinzidenzen.
Absorber 4 cm Pb. Registrierzeit 155 Stunden.

Q-Zahl	< 4 Me	4–8 Me	> 8 Me	Summe
< 35 %	—	3	7	10
35— 75	5	13	8	26
75—110	2	4	2	8
110—150 %	4	1	3	8
150—200	0	1	1	2
> 200	7	1	0	8
			+ 2 nicht ausmeßbar	+ 2
Summe	18	23	23	64

Tabelle 6. Größenverteilung der Koinzidenzen.
Absorber 9 cm Pb. Registrierzeit 118 Stunden.

Q-Zahl	< 4 Me	4–8 Me	> 8 Me	Summe
< 35 %	—	0	4	4
35— 75	1	5	4	10
75—110	3	1	0	4
110—150 %	2	0	0	2
150—200	0	0	0	0
> 200	2	2	0	4
			+ 2 nicht außmeßbar	+ 2
Summe	8	8	10	26

Bedenkt man, daß die mittlere Reichweite aus den Häufigkeiten zu rund 5 cm Pb gefunden wurde, so erscheinen diese Werte noch erstaunlich hoch[1]). Immerhin geht daraus zunächst hervor, daß die Stoßgrößen in den beiden Kammern zum großen Teil voneinander abhängig sind; daß überdies die Stoßgröße der unteren Kammer im Mittel ein Bruchteil derjenigen der oberen Kammer ist, ein Bruchteil, der mit wachsender Absorberdicke kleiner wird.

Um ein genaueres Bild von den Größenverhältnissen der Stöße bei den Koinzidenzen zu gewinnen, wurde für jedes Stoßpaar das Verhältnis

$$Q = \frac{\text{Stoßgröße in unterer Kammer}}{\text{Stoßgröße in oberer Kammer}}$$

gebildet. In den Tabellen 4, 5, 6 sind nun für jede Absorberdicke die gesamten Koinzidenzzahlen in folgender Weise aufgeteilt:

in senkrechter Spalte nach der Stoßgröße in der oberen Kammer,
in waagerechter Reihe nach der Q-Zahl der Koinzidenz.

Die Zahlen der Endspalten und Endreihen geben die Summen an. Das hervorstechende Ergebnis dieser Betrachtung ist, daß in vielen Fällen bei der Koinzidenz der Stoß in der unteren Kammer größer ist als in der oberen Kammer. Die Zahl Q erreicht Werte bis zu 200% und darüber. In Tabelle 7 sind die Stoßgrößen aller der Koinzidenzen zusammengestellt, für die $Q > 200\%$ war. Die extrem hohen Werte für Q kommen anscheinend bei Messungen mit stärkerem Absorber verhältnismäßig häufiger vor.

Tabelle 7. Stoßgrößen in Me bei Koinzidenzen mit $Q > 200\%$.

0 cm		4 cm Pb		9 cm Pb	
Stoßgröße		Stoßgröße		Stoßgröße	
oben	unten	oben	unten	oben	unten
2,2	6,0	2,7	6,1	1,7	7,0
2,3	5,5	2,5	5,8	2,2	11
		2,5	6,3	5,2	14
		1,7	14,5	7,2	25
		3,1	19		
		2,5	24		
		2,0	8,7		
		6,3	> 20		

Dies Ergebnis kann nicht anders gedeutet werden, als daß solche Koinzidenzen durch mindestens zwei Stoßkorpuskelgarben hervorgerufen

[1]) Die Erklärung folgt aus den weiteren Untersuchungen.

wurden, von denen die eine im Auslöser S, die andere im Absorber T, beide aber vom selben Primärstrahl erzeugt wurden. Dabei ist natürlich nicht ausgeschlossen, daß auch ein Teil der oberen Garbe noch an der Ionisation in der unteren Kammer mitwirkte. Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß die Stoßhäufigkeit der oberen Kammer (H_1 in Tabelle 1) vom Unterlegen des Absorbers unbeeinflußt blieb. Ein Zustandekommen einer Koinzidenz durch Auslösung einer Korpuskelgarbe allein im Absorber T kommt daher nicht in Frage.

Nunmehr wird erklärlich, warum in Tabelle 3 die mittlere Stoßgröße der unteren Kammer nur so geringfügig abnahm. Die Abnahme der Stoßgrößen wird anscheinend zum Teil dadurch überdeckt, daß bei einem Teil der Koinzidenzen, die Stoßgrößen in unterer und oberer Kammer doch in weitem Maße unabhängig voneinander sind. Die mittlere Stoßgröße nimmt im Absolutbetrag sogar noch zu, wenn man von 0 auf 4 cm Pb Absorberdicke geht. Schon dies beweist, daß im Absorber noch Stoßkorpuskelgarben entstehen, die an dem Zustandekommen der Koinzidenz mitwirken.

Diese Beobachtungen stehen auch in Übereinstimmung mit derjenigen bei den Auslösungskurven (siehe A), daß die mittlere Stoßgröße kaum abnimmt mit wachsender Panzerdicke. Die Auslösung der Stoßkorpuskelgarben muß also über die Tiefe der Panzerschicht wesentlich gleichmäßiger verteilt sein als exponentiell. Eine über die ganze Panzertiefe vollständig gleichmäßig verteilte Neuerzeugung von Garben würde sogar eine Zunahme der mittleren Stoßgröße mit wachsender Panzerdicke hervorrufen.

Zusammenfassend haben wir damit prinzipiell zwei Entstehungsweisen der Koinzidenzen von Stößen anzunehmen, die beide nebeneinander oder auch miteinander vorkommen:

1. Erzeugung von Stoß oben und Stoß unten durch dieselbe Korpuskelgarbe, die in der Auslöseschicht S entstanden ist.

2. Erzeugung von Stoß oben und Stoß unten durch verschiedene Korpuskelgarben. Die eine im Auslöser S, die andere im Auslöser T, beide aber vom gleichen Primärstrahl erzeugt.

Dementsprechend wird im allgemeinen ein Stoß überhaupt nicht nur durch eine, sondern durch mehrere nacheinander vom selben Primärstrahl erzeugte Stoßkorpuskelgarben hervorgerufen.

Die mittlere Reichweite von rund 5 cm Pb bei den Koinzidenzen rückt damit wieder in ein neues Licht. Sie nimmt den Charakter einer Mischreichweite für Stoßkorpuskeln und Primärstrahlen an. Zu einem Trennungs-

versuch zwischen diesen beiden teilen wir die gesamten Koinzidenzen aus den Tabellen in zwei Klassen ein, nämlich in solche

1. mit $Q < 110\%$,
2. mit $Q > 110\%$.

Der Schnitt bei 110% statt bei 100% ist aus Gründen der Toleranz (Ungenauigkeit bei der Ausmessung der Stoßgrößen) gewählt. Hierdurch ist zum mindesten eine starke Anreicherung der Koinzidenzen je einer Entstehungsweise in je einer Klasse zu erwarten. Es ergeben sich dann folgende Häufigkeiten für die verschiedenen Absorberdicken:

Tabelle 8.

	$Q < 110\%$	$Q > 110\%$	Verhältnis beider
0 cm	0,63	0,36	1,75
4 cm Pb	0,28	0,13	2,15
9 cm Pb	0,15	0,06	2,5

Die mittlere Reichweite berechnet sich bei der ersten Klasse zu etwa 6 cm Pb, bei der zweiten Klasse zu etwa 5 cm Pb. Der Unterschied zeigt sich im Ansteigen des Verhältnisses der Häufigkeiten (dritte Spalte). In Verbindung mit den sehr ähnlichen Ergebnissen, die in früheren Versuchen (A) gefunden wurden, berechtigt dies zu dem Schluß, daß sowohl die Stoßkorpuskeln wie die Primärstrahlen eine mittlere Reichweite von rund 5 cm Pb haben.

Die mitgeteilten Untersuchungen wurden auf Anregung von Herrn Prof. Dr. E. G. Steinke im 1. Physikalischen Institut der Universität zu Königsberg i. Pr. ausgeführt. Sie waren schon vor Jahren geplant, doch konnten sie systematisch nicht früher durchgeführt werden, teils infolge anderer Aufgaben, teils infolge technischer Widrigkeiten. Eine Reihe von Apparaturteilen stammte wieder aus Mitteln, die Herrn Prof. Steinke von dem Universitätsbund Königsberg i. Pr., von der Helmholtz-Gesellschaft und von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt waren.

Der Werkstatt des Instituts und meinen Institutskollegen habe ich für vielerlei Hilfeleistung zu danken. Herrn Prof. Dr. E. G. Steinke möchte ich auch an dieser Stelle für sein ständig förderndes Interesse, für viele Ratschläge und wertvolle Diskussion, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Königsberg i. Pr., 1. Physikalisches Institut, im Januar 1936.

Über die Entstehung der Ultrastrahlungs-Stöße.

Von **Heinz Nie** in Königsberg i. Pr.

(Eingegangen am 28. Februar 1936.)

Unter Erweiterung und Abänderung der Geiger-Fünferschen Erklärung der Schauer bei Zählrohrkoinzidenzen wird das Wesen der Stoßstrahlung dahin gedeutet, daß *B*-Photonen besonders hoher Energie zu komplizierter Materisierung in Elektronen*garben* befähigt sein sollen, welche den Stoß hervorrufen. Der Anteil weicherer Sekundärstrahlen am Stoß wird abgeschätzt und auf eine neue Möglichkeit der Erklärung verschiedener Stoßgrößen bei verschiedener Panzersubstanz hingewiesen. Es wird gezeigt, daß die bei den Stößen primäre *B*-Strahlung in verschiedenen Substanzen in genau derselben Weise (Z^3-Gesetz mit einer kleinen Abweichung für Pb) absorbiert wird wie die Schauer auslösende Strahlung nach Messungen von Rossi. Unter diesen Gesichtspunkten wird der mögliche Zusammenhang zwischen Stoß und Schauer näher diskutiert.

§ 1. Die Entstehung der Stoßkorpuskeln.

Es ist schon vielfach der Gedanke aufgekommen, die Stöße mit den Schauern zu identifizieren, wie sie einerseits durch Zählrohrkoinzidenzen, andererseits in Wilson-Kammern festgestellt werden. Doch liegen zwei Gründe vor, aus denen dies bedenklich erscheint[1]):

Der erste ist der, daß das Maximum der Auslösungskurve[2]) für Zählrohrkoinzidenzen bereits bei 1 bis 2 cm Pb bzw. bei 3 bis 4 cm Fe eintritt, während es sich für die Stöße erst bei 4 bis 5 cm Pb bzw. mehr als 10 cm Fe zeigt[3]). Demgegenüber sollten sich bei einer Identität von Stoß und Schauer in der Auslösungskurve die gleichen Verhältnisse zeigen.

Der zweite Grund liegt darin, daß bei einem Stoß offenbar eine außerordentlich große Zahl von Korpuskeln wirksam sein muß, um die beobachteten Ionisationen zu geben. Solch große Zahlen sind aber in Wilson-Kammern nie beobachtet worden und scheinen nach den Häufigkeiten der Schauer mit mäßig vielen Korpuskeln auch nicht zu erwarten zu sein. Die Beobachtung von 100 und mehr Korpuskeln, wie sie in der letzten Zeit mitunter in Wilson-Kammern gemacht worden ist, besagt dazu nur wenig, da es sich hier fast stets um Sekundärpartikel kleiner Reichweite handeln dürfte. Die aus den Stößen berechneten Korpuskelzahlen dagegen sind schon meist unter der Annahme gewonnen, daß die Korpuskeln die Kammer

---

[1]) Hierauf wurde bereits von E. G. Steinke, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **13**. 129. hingewiesen. — [2]) Abhängigkeit der Häufigkeit von der Schichtdicke. — [3]) H. Nie, ZS. f. Phys. **99**. 453. 1936. im folgenden kurz mit „A" bezeichnet.

voll durchsetzen, daß die Gesamtionisation einer Korpuskel also etwa 10^5 Ionp. beträgt. Es ist aber natürlich nicht sicher, ob sich nicht in Wilson-Kammern von der Größe von Ionisationskammern auch viel größere Korpuskelzahlen beobachten ließen.

Stellt man sich auf den Standpunkt der Geiger-Fünferschen Ansicht über das Zustandekommen der Schauer[1]), so ist bei einem Versuch, die Stöße in das Gesamtbild von den Schauern einzuordnen, drittens daran zu denken, daß bei den Stößen allein schon in der Ionisationskammer Energien von 10^{10} e-Volt abgegeben werden können. Partikel solcher Energien lassen sich nicht ohne weiteres in das Schema der Geiger-Fünferschen Hypothese einfügen, u. a. weil die Absorptionskoeffizienten andere Werte annehmen müßten. Wenn nämlich die *B*-Strahlung sehr inhomogen ist, was aus ihrem Charakter als Bremsstrahlung angenommen werden muß, so könnten besonders energiereiche Photonen mit großer Häufigkeit auch energiereiche *C*-Elektronen erzeugen. Wollten wir nun annehmen, daß durch solche besonders energiereiche Elektronen die Stöße hervorgerufen werden, dann wäre es nötig, diesen Elektronen

1. Energien bis 10^{10} e-Volt und höher,
2. mittlere Reichweiten von rund 5 cm Pb

zuzuordnen. Diese beiden Grundtatsachen sind überhaupt bei keiner Erklärung zu umgehen, auch wenn man Strahlen irgendwelcher anderen Natur zur Erklärung heranziehen wollte[2]).

Elektronen einer Energie 10^{10} e-Volt haben nach Bethe und Heitler[3]) eine mittlere Reichweite von etwa 4 cm Pb. Die Auslösungskurve für Pb und Koinzidenzmessungen ergeben nun, daß auch die sie erzeugenden *B*-Photonen eine Reichweite von mindestens gleicher Größe haben[4]). Solche mittleren Reichweiten sind aber nach Bethe und Heitler für jede Energie ausgeschlossen. Die größte mittlere Reichweite von etwa 2 cm Pb haben Photonen von der Energie 1 bis 10 e-MV.

---

[1]) H. Geiger u. E. Fünfer, ZS. f. Phys. **93**, 543, 1935. — [2]) Die durch einen exoenergetischen Atomzertrümmerungsprozeß maximal lieferbaren Energien betragen beim Pb-Kern rund $20 \cdot 10^{10}$ e-Volt, Fe-Kern rund $5 \cdot 10^{10}$ e-Volt. Von der Möglichkeit dieser Energiequelle wird im folgenden abgesehen. Die bisher vorliegenden Beobachtungen über Strahlen hoher Energie haben zwar nichts Negatives, aber auch nichts Positives zur Frage dieser Energiequelle gegeben. Es liegt daher auch kein hinreichender Grund vor, hier anzunehmen, daß die Stöße durch neuartige Atomzertrümmerungen hervorgerufen werden, die mit der Aussendung von elektronenreichen Garben u. ä. verbunden sind. — [3]) H. Bethe u. W. Heitler, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 83, 1934. — [4]) H. Nie, ZS. f. Phys. **99**, 453, 1936 (A); **99**, 776, 1936.

Es ist aber unwahrscheinlich, daß die von Bethe und Heitler berechneten Zusammenhänge von Energieverlust und Anfangsenergie auch noch für Energien größer als etwa 50 bis 100 e-MV Gültigkeit haben. Sie stehen zweifellos nicht im Einklang mit den meisten Beobachtungen über den Energieverlust, wie sie in Wilson-Kammern gemacht werden konnten. Der Energieverlust von Elektronen der Energie > 70 e-MV wird im Durchschnitt zu 90 e-MV beobachtet[1]). Das ist aber nicht als quantitative Bestätigung der Theorie von Bethe und Heitler anzusehen, da diese für Elektronenenergien von 100 bis 500 e-MV mittlere Energieverluste von 200 bis 1000 e-MV/cm Pb fordert (dementsprechend Reichweiten von nur 1,5 bis 2,5 cm Pb). Auch von theoretischer Seite her ergibt sich nach neuen Überlegungen die Notwendigkeit, die Berechnungen für den Fall hoher Energien zu modifizieren[2]). Hiernach ist es wahrscheinlich, daß die Absorptionskoeffizienten für höhere Energien der Partikel wieder abnehmen.

Im Rahmen der Geiger-Fünferschen Hypothese würde das bedeuten, daß die Energien der *B*- und *C*-Strahlen wesentlich kleiner anzusetzen sind; eine mittlere Reichweite von 5 cm Pb führt dann für Elektronen zu Energien von vielleicht ~ 300 e-MV. Auch so aber besteht kaum die Möglichkeit, die in den großen Stößen erscheinenden Energien durch *ein* Elektronenpaar zu erklären.

Es sei hier nun auf Beobachtungen von Blackett und Occhialini und von Anderson hingewiesen[3]), die ebenfalls in den Rahmen der Geiger-Fünferschen Theorie nicht einzuordnen sind, die auch von theoretischer Seite bisher keine Erklärung gefunden haben: Es scheint häufig von einem Zentrum eine größere Zahl („Garbe") von positiven und negativen Elektronen, also nicht nur ein Elektronenpaar auszugehen. Ferner weisen mehrere gleichzeitig beobachtete Garben die gleiche Richtung auf. Sie sind also sehr wahrscheinlich durch ein und dasselbe Photon nach-

---

[1]) S. H. Neddermeyer u. C. D. Anderson, Phys. Rev. **48**, 486, 1935. — [2]) L. W. Nordheim, Phys. Rev. **49**, 189, 1936; frühere andersartige Überlegungen hierzu siehe H. Bethe u. W. Heitler, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 104—105, 1934. Bei Energien von der Größe $137\, m_e \cdot c^2$ wird nämlich die de Broglie-Wellenlänge der Korpuskeln bzw. die Wellenlänge der Photonen schon von der Größe des 2π-fachen klassischen Elektronenradius

$$\frac{\lambda_{\text{Compton}}}{137} = \frac{e^2}{2\varepsilon_0 m_e c^2} = 2\pi r_0 = 1{,}76 \cdot 10^{-14}\,\text{m}.$$

— [3]) P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 699, 1933; C. D. Anderson, R. A. Millikan, S. Neddermeyer u. W. Pickering, Phys. Rev. **45**, 352, 1934.

einander erzeugt worden. Die Gesamtenergie solcher Garben geht bis zu 100 bis 1000 e-MV[1]).

Diese Beobachtung beweist, daß ein und dasselbe Photon imstande ist, mehr als ein Elektronenpaar zu erzeugen, ohne durch einen solchen Prozeß gänzlich vernichtet zu werden. Vielleicht liegt hierin eine neue Form der Elektronenpaarerzeugung, die an das Vorhandensein einer sehr großen Photonenenergie (vielleicht größer als $137\, m_e \cdot c^2$) geknüpft ist. Eine Analogie zu dieser Beobachtung in Wilson-Kammern scheint bei den Koinzidenzen von Stößen vorzuliegen. Die Erscheinung nämlich, daß selbst bis zu Absorberdicken von 9 cm Pb der Stoß in der unteren Kammer ein Vielfaches größer sein kann als der in der oberen Kammer, kann kaum anders gedeutet werden als durch stufenweise Erzeugung von Elektronenpaaren und Elektronengarben durch ein Photon[2]). Eine Erklärung des Stoßes wollen wir daher in folgender Weise geben:

B-Photonen besonders großer Energie erzeugen eine große Zahl von C-Elektronen (Stoßkorpuskeln) in einem oder mehreren Prozessen. Diese Elektronen von einer Energie von durchschnittlich $\sim$ 300 e-MV *haben Reichweiten von im Mittel* 5 cm Pb. *Sie geben den Anlaß zu den bei den Stößen beobachteten Ionisationen. Die Größe des Stoßes*[3]) *ist prinzipiell durch die Zahl der einfallenden C-Elektronen gegeben.*

Wie weit dabei im Sinne der Geiger-Fünferschen Auffassung auch noch Sekundärstrahlen kleinerer Reichweite (*D*- und *E*-Strahlen) beteiligt sind, soll erst die weitere Betrachtung ergeben.

§ 2. Der Anteil der Sekundärstrahlen an der Ionisation beim Stoß.

Als Energieverlust der *C*-Elektronen infolge Bremsung, müssen wir nach den Wilson-Kammerbeobachtungen von Neddermeyer und Anderson und nach Berechnungen von Nordheim einen Wert von durchschnittlich 100 e-MV/cm Pb zugrunde legen[4]). Es ist anzunehmen, daß die Energien der hierbei entstehenden Photonen in weitem Bereich streuen, so

[1]) Diese Garben sind wohl zu unterscheiden von dem bloß gleich*zeitigen* Auftreten einer großen Zahl von Elektronen (*Schauer*), die vielfach im Gas und an ganz verschiedenen Zentren entstehen. Letztere rühren wohl in der Hauptsache von Compton-Prozessen oder auch von Elektronen*paar*bildung eines Photonenschauers her, zeigen also gut das Vorhandensein der Geiger-Fünferschen *D*- und *E*-Strahlen. — [2]) Vgl. H. Nie, ZS. f. Phys. **99**, 776, 1936. — [3]) Soweit hier nicht Größe und Ausblendung der Ionisationskammer maßgebend sind. — [4]) S. H. Neddermeyer u. C. D. Anderson, Phys. Rev. **48**, 486, 1935; L. W. Nordheim, ebenda **49**, 189, 1936.

daß auch diese Sekundärphotonen mitunter wieder Elektronenpaare bilden können. Liegen die Verhältnisse hier so wie bei den durch Zählrohrkoinzidenzen festgesteilten Schauern, so können wir nach Geiger und Zeiller[1]) bei den D-Photonen mit einem Absorptionskoeffizienten von 1 cm Pb und einer Quantenenergie von im Mittel 0,6 e-MV rechnen, d. h. die Ausstrahlung eines Elektrons beträgt vielleicht 170 Photonen auf 1 cm Pb. In Verbindung mit ihrem Absorptionskoeffizienten ergibt sich dann, daß ein C-Elektron in Pb von etwa 170 Photonen begleitet ist. Eine etwa ebenso große Zahl berechnen Geiger und Zeiller unter der Annahme, daß der ganze Photonenschauer von einem Elektronenpaar herrühren soll[1]).

Bei einer früher benutzten Ionisationskammer (siehe A) wurde die zur Erklärung von 1 Me Stoßgröße erforderliche Zahl an Stoßkorpuskeln zu 28 geschätzt. Da die D-Photonen, die zusammen mit den C-Elektronen aus der Auslöseschicht austreten, qualitativ mit den Ra-γ-Strahlen übereinstimmen sollen[2]), läßt sich die Zahl der pro Me notwendigen Photonen aus einer Ra-Eichung der Ionisationskammer berechnen.

Aus dem Ionenstrom der Kammer pro Ra-Strahlungsintensität

$$J = 150 \frac{\text{Me}}{\text{sec}} \Big/ \frac{\text{mgr Ra}}{\text{m}^2} .$$

Grundriß der Kammer $q = 0{,}15\ \text{m}^2$

und der Zahl der pro Ra-Einheit ausgestrahlten γ-Impulse

$$Z = 7{,}3 \cdot 10^7 / \text{mgr Ra} \cdot \text{sec}$$

ergibt sich der Wert

$$\frac{Z}{J} \cdot \frac{q}{4\pi} = 5800/\text{Me},$$

d. h. 5800 D-Quanten sind 28 Stoßkorpuskeln äquivalent oder 1 Stoßkorpuskel ~ 200 D-Quanten. In Verbindung mit der Schätzung, daß in Pb ein C-Elektron zusammen mit etwa 170 D-Photonen auftritt, folgt daraus, daß vielleicht die Hälfte der Ionisation beim Stoß auf dem Umweg über Photonenausstrahlung im Panzer erfolgt. Die andere Hälfte dagegen erfolgt im Gas erst durch die Wirkung der C-Elektronen selbst. Bei der oben betrachteten Ionisationskammer mit Pb-Panzer würden also schon 15 C-Elektronen die Stoßgröße 1 Me liefern.

Die Zahl der D-Photonen wird nun aber je nach der Panzersubstanz, die die C-Elektronen zu durchdringen haben, verschieden sein, da ihre Er-

[1]) H. Geiger u. O. Zeiller, ZS. f. Phys. **97**, 300, 1935. — [2]) Hieran würde sich auch wenig ändern, wenn die D-Quantenenergie bei den Stößen etwa doppelt so groß würde.

zeugung sehr viel stärker mit der Kernladungszahl der Substanz anwächst ($\sim Z^2$) als ihre Absorption. Hiernach können die Stoßgrößen je nach der Panzersubstanz, aus der die Korpuskelgarbe kommt, unter sonst gleichen geometrischen Bedingungen verschieden sein, eine Möglichkeit zur Erklärung der relativ geringfügigen Unterschiede in den mittleren Stoßgrößen für verschiedene Panzersubstanz.

§ 3. Die Absorption der primären (B-) Strahlung in verschiedenen Substanzen.

Für den Anstieg der Stoßhäufigkeit in den ersten cm Schichtdicke der Auslösungskurve ist die wachsende Vermehrung der Stoßkorpuskelgarben im Panzer verantwortlich, d. h. die zunehmende Wahrscheinlichkeit solcher Prozesse, von denen die Stoßkorpuskeln ausgehen. Der Anstieg bei sehr geringen Schichtdicken ist also ein Maß für die Absorption der primären Strahlung. Der Ansatz

$$H(x) = C \cdot \frac{\mu}{\nu - \mu} \cdot (e^{-\mu x} - e^{-\nu x})$$

z. B. geht für kleine x über in

$$H(x) = C \cdot \mu \cdot x;$$

so zeigt der starke Anstieg für Pb, daß hier die Absorption der primären Strahlung gegenüber Fe oder gar Al besonders stark ist. Erfolgt sie durch Bildung von Elektronenpaaren oder -garben, so sollte sie proportional dem Quadrat der Kernladungszahl der durchsetzten Atome sein.

Es wurde daher die Anfangsneigung der Auslösungskurven, definiert als

$$\frac{\Delta H}{\Delta N} = \frac{\text{Zunahme der Stoßhäufigkeit}}{\text{Zunahme der pro Flächeneinheit durchsetzten Grammatome}}$$

für Pb, Fe, Al, Paraffin bestimmt. Diese Größe $\Delta H/\Delta N = \sigma$ gibt bis auf einen Proportionalitätsfaktor, der durch die Intensität und Richtungsverteilung der primären Strahlung bestimmt ist, den Wirkungsquerschnitt des Atoms für die betrachteten Absorptionsprozesse an. In Tabelle 1 sind die Werte für σ, wie sie sich aus den früher mitgeteilten Messungen (A) ergeben, einmal für alle Stöße, das andere Mal nur für die Stöße > 4 Me, mit den Kernladungszahlen Z der untersuchten Substanzen und den Quotienten σ/Z und σ/Z^2 zusammengestellt. Die Differenzen wurden bei Pb und Fe aus den Punkten: 2 cm — Nullgang, bei Al und Paraffin aus: 10 cm — Nullgang gewonnen.

Tabelle 1.
Relative Wirkungsquerschnitte σ für die Stoßstrahlungserzeugung.

	Panzersubstanz	$\Delta N = \Delta x \cdot \frac{\vartheta}{A}$	$\frac{\Delta H}{100^h}$ Stoßzahl	$\sigma = \frac{\Delta H}{\Delta N}$	$\frac{\sigma}{Z}$	$\frac{\sigma}{Z^2}$	Rossi σ/Z^2	$\frac{\sigma_{\text{Rossi}}}{\sigma_{\text{Nie}}}$
Alle Stöße > 1,5 Me	Pb	0,11	53	480	5,9	0,072		
	Fe	0,27	20	74	2,8	0,11		
	Al	1,0	18	18	1,4	0,11		
	Paraffin	1,7	< 2,5	< 1,5	< 0,6	< 0,12		
Nur Stöße > 4 Me	Pb	0,11	36	327	4,0	0,049	1,4	29
	Fe	0,27	11	41	1,6	0,061	1,87	31
	Al	1,0	11	11	0,85	0,065	1,89	29

Für Paraffin liegt ein Anstieg, bezogen auf den Nullgang höchstens innerhalb des 25% betragenden Messungsgenauigkeit (des Anstiegs) vor. Dadurch läßt sich eine obere Grenze für $\sigma_{\text{Par.}}$ angeben[1]).

Eine relativ gute Übereinstimmung gibt die Größe σ/Z^2 in sämtlichen Fällen. Für Pb scheint eine über die Messungenauigkeit deutlich hinausgehende Abweichung vorzuliegen. Hier ist es aber möglich, daß der Anstieg der Auslösungskurve bei 2 cm Pb schon aus dem linearen Bereich hinaus ist, so daß er in Wirklichkeit größer anzusetzen wäre, als aus den gemessenen Punkten erkennbar.

Führt man dieselbe Rechnung für Ergebnisse durch, die Rossi bei Messungen der Zählrohrkoinzidenzen aus dünnen Schichten verschiedener Substanz erhalten hat[2]), so ergeben sich die in der vorletzten Spalte der Tabelle 1 beigefügten Werte. Es zeigt sich dort genau die gleiche Abhängigkeit von der Substanz. Diese Ergebnisse sind eine weitere Stütze für die in § 1 ausgesprochene Ansicht, daß die Stoßkorpuskeln durch Materisierung von Photonenenergie erzeugt werden. Die kleine aber systematische Abweichung für Pb ist dann vielleicht auf die abschirmende Wirkung der Schalenelektronen im Pb-Atomkernfeld zurückzuführen.

Diese Ergebnisse erlauben es uns nunmehr auch, die Absorption der bei den Stößen primär wirksamen B-Photonen in anderen Substanzen zu be-

[1]) Die chemische Struktur des Paraffins ist in sehr guter Näherung durch die Formel $C_n H_{2n}$ darstellbar. Als Kernladungszahl ist daher im Mittel

$$\bar{Z} = \frac{6+1+1}{3} = 2{,}7,$$

als Mittel über Z^2

$$\bar{Z^2} = \frac{36+1+1}{3} = 12{,}7$$

angenommen worden. — [2]) B. Rossi, ZS. f. Phys. **82**, 151, 1933.

rechnen. Der Anstieg der Auslösungskurve ist in kleinen Schichtdicken für 1 cm Pb der gleiche wie für rund 2,7 cm Fe oder für rund 15 cm Al. Eine mittlere Reichweite der *B*-Photonen von 5 cm Pb wäre daher einer solchen von rund 13 cm Fe oder von rund 75 cm Al äquivalent[1]). Die Beobachtungen (s. A) haben nun aber das Maximum der Auslösungskurve für Fe in etwa 10 bis 15 cm, für Al bei mehr als 50 cm Schichtdicke gegeben. Diese Ergebnisse stehen, obwohl noch die Reichweite der *C*-Elektronen maßgebend ist, mit den obigen Berechnungen in guter Übereinstimmung. Sollte das Maximum für Fe auch bei etwa 13 cm Fe liegen, worüber noch genauere Messungen Klarheit schaffen müssen, so würde das heißen, daß für *B*-Photonen und für *C*-Elektronen ein gleichartiges Absorptionsgesetz gilt. Man könnte damit für die Stoßbildung direkt eine Schichtdickenäquivalenz für verschiedene Substanzen aufstellen.

§ 4. Der Zusammenhang zwischen Stoß und Schauer.

Nach der von Geiger und Fünfer entwickelten Auffassung entstehen die *B*-Photonen als Bremsstrahlung einer korpuskularen Primärstrahlung, der *A*-Strahlung. Die *B*-Quantenenergien umfassen daher einen sehr großen Energiebereich.

Mit zunehmender Höhe über dem Meeresspiegel nimmt die mittlere Energie der *A*-Korpuskeln zu. Darüber hinaus aber ändert sich bei den *A*-Korpuskeln die Energieverteilung und zwar derart, daß mit zunehmender Höhe (d. h. bei geringerer Absorberdicke) die Zahl der energiereicheren Korpuskeln bedeutend rascher anwächst als die der energieärmeren[2]). Dazu kommt noch, daß die Energie der ausgestrahlten *B*-Photonen im Mittel um so größer ist, je größer die Energie der ausstrahlenden *A*-Korpuskel selbst ist. Infolgedessen wächst die Intensität der *B*-Strahlungskomponenten sehr großer Energie vielfach stärker mit der Höhe an als die Intensität der *B*-Strahlungskomponenten geringerer Energie, und erst recht natürlich stärker als die Intensität der *A*-Strahlung.

---

[1]) J. A. Priebsch (ZS. f. Phys. **95**, 102, 1935) berechnet aus dem Abfall der Auslösungskurve der Zählrohrkoinzidenzen eine mittlere Reichweite von 4 bis 5 cm in Pb und 14 cm in Fe. Es muß aber dahingestellt bleiben, ob hier ein Zusammenhang mit den obigen Ergebnissen vorliegt. — [2]) Siehe hierzu besonders die Rechnungen von H. Bethe und W. Heitler, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 103, 1934, Fig. 4. Das gilt zumindest solange, wie der Absorptionskoeffizient für die energiereichere Strahlung größer ist als für die energieärmere, was sicherlich für die hier betrachteten Energiebereiche beim Durchsetzen der Atmosphäre der Fall sein dürfte.

Dies erklärt die Tatsache, daß die Höhenabhängigkeit der Stoßhäufigkeit stärker ist als die der Schauer, die durch Zählrohrkoinzidenzen festgestellt werden[1]). Die letzteren sind ein Maß für die Intensität an B-Photonen überhaupt. Die Stöße dagegen werden nur von B-Photonen sehr hoher Energie ausgelöst. Interessant ist in diesem Zusammenhang vielleicht die Beobachtung von Bennett und Mitarbeitern[2]), daß die Häufigkeit und die Größe der sehr großen Stöße mit der Höhe über dem Meeresspiegel besonders stark anwächst. Nach den in A mitgeteilten Beobachtungen ist auch eine in der großen Masse der Apparaturumgebung (Mauerwände) ausgelöste Strahlung zur Erzeugung von Stoßkorpuskeln imstande. Die hierdurch zusätzlich beobachteten Stöße sind ausschließlich von kleiner Größe. Auch bei dieser Strahlung wird es sich um die Bremsphotonen der A-Strahlung handeln, die vielleicht im Durchschnitt etwas kleinere Energie als sonst haben.

Die oben gegebene Deutung der Entstehung der Stöße knüpft in gewisser Weise an die Erklärung der Schauer an, wie sie durch Geiger und Fünfer gegeben ist. Es taucht daher wieder die Frage auf, ob nicht ein stetiger Übergang vom allgemeinen Schauer zum Stoß nachweisbar ist. Dabei sind nun folgende Unterschiede zu berücksichtigen: Die Zahl der C-Elektronen beträgt bei der mittleren Stoßgröße 5 Me vielleicht 75 (vgl. § 2). Aus der Reichweite von rund 5 cm Pb läßt sich auf eine durchschnittliche Energie des C-Elektrons von ~ 300 e-MV schließen, d. h. die den Elektronengarben des Stoßes mitgegebene Energie kann im Mittel insgesamt $2 \cdot 10^{10}$ e-Volt betragen. Wenigstens in dieser Größenordnung müssen die Energien der B-Photonen beim *Stoß* liegen, während sie im Durchschnitt, wenn man an die mit Zählrohrkoinzidenzen festgestellten Schauer denkt, um vielleicht zwei Größenordnungen niedriger liegen.

Entsprechend den Unterschieden in den Größenordnungen der Energien liegen die Unterschiede in den Häufigkeiten. Für Schauer wird aus Zählrohrkoinzidenzmessungen eine Häufigkeit von 6000/Stunde und m^2 Auslöseschicht (bei günstigster Schichtdicke) angegeben[3]). Bei denjenigen Stößen, die mehr als 40 Stoßkorpuskeln entsprechen, liegen die Häufigkeiten in der Größe 6/Stunde und m^2 Auslöseschicht (siehe A).

---

[1]) Siehe die Messungen von C. G. Montgomery u. D. D. Montgomery, Phys. Rev. **47**, 429, 1935; R. D. Bennett, G. S. Brown u. H. A. Rahmel, ebenda **47**, 437, 1935; W. F. G. Swann u. D. B. Cowie, ebenda **48**, 649, 1935. — [2]) R. D. Bennett, G. S. Brown u. H. A. Rahmel, ebenda **47**, 437, 1935. — [3]) H. Geiger u. O. Zeiller, ZS. f. Phys. **97**, 300, 1935.

Ein stetiger Übergang zwischen den *B*-Photonen verschiedener Energien würde nunmehr auch einen stetigen Übergang zwischen den mittleren Reichweiten erwarten lassen. Diese müßten für Pb in dem Bereich 1 bis 2 cm (Durchschnitt der Schauer) bis 5 cm oder mehr (Stöße) variieren. Von seiten der Zählrohrmessungen ist eine Aussonderung von besonders energiereichen *B*-Photonen kaum möglich. Allenfalls ließe sich hier etwas durch Zählrohrkoinzidenzmessungen in verschiedenen Höhen erwarten, da die Energie der *B*-Photonen mit zunehmender Höhe im Mittel größer wird. Bis zu Höhen von 3500 m über dem Meeresspiegel liegen hier Messungen über die Schauer bereits vor. Gilbert[1]) findet eine deutliche Verschiebung des Maximums der Auslösungskurve zu größeren Schichtdicken hin. In gleichem Sinne liegen Ergebnisse von Pickering[2]), welcher Messungen in größeren Wassertiefen gemacht hat. Priebsch[3]) dagegen kann keine Verschiebung des Maximums feststellen.

Bei den großen Häufigkeitsunterschieden zwischen Stößen und allgemeinen Schauern ist es jedoch schwer, zu sagen, ob eine Verschiebung überhaupt merklich sein kann, da die energiearmen Schauer stets weit überwiegen werden und die Reichweitenunterschiede maximal nur eine halbe Größenordnung umfassen (von 1,6 bis 5 cm Pb).

Von der Seite der Untersuchungen über Stöße her muß jedoch eine Aussonderung der *B*-Photonen verschiedener Energie möglich sein. Hier sollte sich eine Beziehung zwischen Stoßgröße und mittlerer Reichweite der *B*- und *C*-Partikel ergeben, derart, daß zu größeren Stößen *im Mittel* größere *C*-Elektronengarben, also auch größere *B*-Photonenenergien und mittlere Reichweiten gehören. Man darf dabei nicht vergessen, daß auch *B*-Photonen gleicher Energie sehr verschieden große Energiemengen an die gebildeten Elektronengarben übertragen können[4]). Weitere Schwierigkeiten liegen vor allem in folgendem: Die Stöße sind je nach der verwendeten Apparatur von einer bestimmten Größe ab meßbar. Die Häufigkeit der verschiedenen Stoßgrößen verteilt sich aber derart, daß das 10fache der kleinsten Stoßgröße nur mit einer Häufigkeit von etwa $^1/_{100}$ erscheint[5]). Um daher mit einer Apparatur die Besonderheiten der verschiedenen Stoßgrößenklassen zu verfolgen, werden außerordentlich langdauernde Registrierungen nötig sein.

Über die Auslösungskurve für Stöße verschiedener Größenklassen liegen bisher vergleichende Ergebnisse kaum vor. Die früher und jetzt berichteten

---

[1]) C. W. Gilbert, Proc. Roy. Soc. London (A) **144**, 559, 1934. — [2]) W. H. Pickering, Phys. Rev. **47**, 423, 1935. — [3]) J. A. Priebsch, ZS. f. Phys. **95**, 102, 1935. — [4]) Überdies sind noch andere Faktoren (Kammerdimensionen) für die Stoßgröße bestimmend. — [5]) Vgl. H. Nie, ZS. f. Phys. **99**, 776, 1936.

Messungen umfassen Stoßgrößen kaum einer Größenordnung (Zahl der Stoßkorpuskeln 40 bis 300), wobei die Genauigkeit der Statistik für die großen Stöße infolge geringer Zahl schon nicht mehr sehr groß ist. Innerhalb dieser Größen werden Unterschiede in der Auslösungskurve nicht gefunden. Aus ganz vorläufigen Meßergebnissen an Fe gibt Bøggild[1]) das Maximum bei weniger als 4,5 cm an, also bei wesentlich geringeren Schichtdicken als hier. Dabei entsprechen die dort erfaßten Stöße etwa den kleinen Stößen der hier berichteten Messungen. Zu größeren Stößen hin deutet sich dort vielleicht gerade eine Verschiebung des Maximums in dem zu erwartenden Sinne an. Doch scheint es fraglich, daß bei den geringen Stoßgrößenunterschieden schon eine merkliche Verschiebung eintreten soll. Demgegenüber stehen Messungen von Street und Young[2]) an sehr kleinen Stoßgrößen (Korpuskelzahlen 10 bis 40), aus denen auf ein Maximum in der Auslösungskurve bei schon 1 cm Pb geschlossen wird; dies wäre ein Effekt, der über das hier zu erwartende weit hinausgeht.

Die wenigen vorliegenden Ergebnisse lassen immerhin vermuten, daß die Stoßgröße durch die Energie des primären B-Photons wesentlich bestimmt wird, und daß infolgedessen für größere Stoßgrößenklassen die Reichweiten der zugehörigen B- und C-Partikel im Mittel zunehmen. Doch bleibt eine Entscheidung darüber, ob ein stetiger Übergang zwischen allgemeinen Schauern und den Stößen besteht, zukünftigen Messungen vorbehalten.

Die mitgeteilten Überlegungen ergaben sich im Zusammenhang mit längeren experimentellen Untersuchungen über die Stöße, die der Verfasser im hiesigen Institut durchgeführt hatte. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. G. Steinke, bin ich für öftere fördernde Diskussion zu Dank verpflichtet.

Königsberg i. Pr., 1. Physikalisches Institut, im Februar 1936.

---

[1]) J. Bøggild, Naturwiss. **23**, 738, 1935. — [2]) J. C. Street u. R. T. Young, Phys. Rev. **47**, 572, 1935.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.)

Über die Gültigkeit des Franck-Condon-Prinzips zur Ermittlung der Intensitätsverteilung in Molekülspektren.

Von **W. Finkelnburg** in Darmstadt.

(Eingegangen am 7. März 1936.)

Es wird gezeigt, daß das Franck-Condon-Prinzip nur für schwere, mit geringer Kernabstandsänderung schwingende Moleküle eine genügende Näherung darstellt, nicht mehr dagegen für Bewegungen locker gebundener Systeme, bei denen große Kernabstandsänderungen stattfinden. In diesen Fällen muß die Änderung des von der Elektronenbewegung herrührenden Anteils der Übergangswahrscheinlichkeit mit dem Kernabstand berücksichtigt werden.

Die Berechnung der Intensität der bei gleichzeitiger Änderung von Elektronenanordnung und Schwingung eines Moleküls entstehenden Spektren erfordert die Auswertung von Integralen über die Eigenfunktionen der kombinierenden Zustände, wobei die Eigenfunktionen von den Koordinaten sowohl der Kerne als auch der Elektronen des Moleküls abhängig sind. Die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit ist daher recht kompliziert. Unter der Annahme angenäherter Separierbarkeit von Elektronenbewegung und Schwingung im Molekül kann man aber nach Franck[1]) und Condon[2]) den von den reinen Elektroneneigenfunktionen herrührenden Anteil der Übergangswahrscheinlichkeit als kernabstandsunabhängig ansehen und braucht zur Ermittlung der Intensitätsverteilung des aus dem Übergang resultierenden Spektrums dann nur die Änderung der Schwingungseigenfunktionen der beiden Zustände mit dem Kernabstand zu berücksichtigen. Dieses Franck-Condon-Prinzip bildet die wichtigste Grundlage der Untersuchung der Molekülkontinua[3]), aus denen allein mit seiner Hilfe in einfacher Weise ein Schluß auf die Potentialkurven der kombinierenden Zustände gezogen werden kann.

Vor einiger Zeit hat nun Verfasser[4]) darauf hingewiesen, daß die Annahme der Unabhängigkeit von Elektronen- und Kernbewegung, auf der das Franck-Condon-Prinzip beruht, nur bei sehr fest gebundenen Molekülen, deren Kernschwingung sich über einen geringen Kernabstandsbereich erstreckt, eine zulässige Näherung darstellt. Bei Bewegungen mit großer

---

[1]) J. Franck, ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926. — [2]) E. U. Condon, Phys. Rev. **32**, 858, 1928. — [3]) Vgl. W. Finkelnburg, Phys. ZS. **34**, 532, 1933. — [4]) W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. **96**, 705, 1935.

Kernabstandsänderung dagegen, wie sie z. B. die Atome locker gebundener van der Waals-Moleküle ausführen, oder gar bei aperiodischen Bewegungen (Bewegung auf Abstoßungskurven) kann, wie im einzelnen ausgeführt wurde, von einer Unabhängigkeit von Kern- und Elektronenbewegung nicht mehr die Rede sein. Bei großer Kernabstandsänderung besteht vielmehr, wie man durch Übergang zum Grenzfall der Dissoziation des Moleküls in seine Atome sofort erkennt, eine starke Abhängigkeit der Elektronenanordnung vom Kernabstand; in diesen Fällen muß das Franck-Condon-Prinzip also versagen, und ein Verständnis der Spektren ist, wie an Beispielen gezeigt wurde, nur unter Berücksichtigung der Kernabstandsabhängigkeit auch des von der Elektronenbewegung herrührenden Anteils der Übergangswahrscheinlichkeit möglich.

Diese Überlegungen über die nur beschränkte Gültigkeit des Franck-Condon-Prinzips haben eine interessante Bestätigung und Erweiterung erfahren durch eine soeben erschienene theoretische Untersuchung über das Franck-Condon-Prinzip von Coolidge, James und Present[1]). Diese Verfasser haben mittels einer Variationsmethode mit hoher Genauigkeit den Verlauf der bekannten Abstoßungskurve des H_2-Moleküls berechnet, und dann auf Grund des Franck-Condon-Prinzips auf die Intensitätsverteilung des H_2-Kontinuums geschlossen. Ein Vergleich ihrer auf verschiedenen Wegen gewonnenen, in sich übereinstimmenden Ergebnisse mit den durch Messungen am H_2-Kontinuum von Weizel und dem Verfasser[2]) sowie von Smith[3]) gewonnenen ergab starke Abweichungen, die nur auf der Ungültigkeit der Franck-Condonschen Annahmen beruhen konnten. Coolidge, James und Present nehmen deshalb als erste Näherung eine lineare Abhängigkeit des von den Elektronen herrührenden Anteils der Übergangswahrscheinlichkeit vom Kernabstand an, und erhalten dadurch eine wenigstens qualitativ befriedigende Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

Die vom Verfasser aus der Untersuchung der Spektren von van der Waals-Molekülen mittels des Franck-Condon-Prinzips gezogenen Schlüsse und die ganz andersartigen quantitativen Untersuchungen von Coolidge, James und Present über den Abstoßungsterm des H_2-Moleküls liefern also das übereinstimmende Ergebnis, daß das Franck-Condon-Prinzip nur

---

[1]) A. S. Coolidge, H. M. James u. R. D. Present, Journ. Chem. Phys. **4**, 193, 1936. Der Verfasser ist den drei Herren, die ihm ihre Arbeit schon in der Korrektur zugänglich machten, hierfür und für eine Diskussion über die Arbeit zu Dank verpflichtet. — [2]) W. Finkelnburg u. W. Weizel, ZS. f. Phys. **68**, 577, 1931. — [3]) N. D. Smith, Phys. Rev. **49**, 345, 1936.

bei Kernschwingungen mit sehr kleiner Amplitude als Näherungsmethode gültig ist, während seine Anwendung auf den Fall von Schwingungen großer Amplitude oder gar aperiodischer Bewegungen zu schon qualitativ falschen Ergebnissen führen kann.

Daß trotzdem das Franck-Condon-Prinzip in seiner einfachsten Form bei der Deutung der Intensitätsverteilung in Bandenspektren wie in kontinuierlichen Molekülspektren bisher so offensichtliche Erfolge gezeitigt hat, wird verständlich, wenn wir bedenken, daß es sich hier stets um qualitative Untersuchungen an stabilen, schweren Molekülen handelte. Da nämlich der von der Elektronenbewegung herrührende Anteil der Übergangswahrscheinlichkeit, wenn er auch nicht als unabhängig vom Kernabstand angenommen werden darf, so doch jedenfalls eine sich nur langsam mit r ändernde Funktion sein muß, ist verständlich, daß der qualitative Charakter der Intensitätsverteilung im Spektrum durch die Überlagerung der bei stabilen Molekülen relativ steilen Maxima der schnell oszillierenden Schwingungseigenfunktionen bestimmt ist, und eben das ist allein bisher in den Molekülspektren beobachtet und als Bestätigung des Franck-Condon-Prinzips ausgelegt worden. Zum qualitativen Verständnis der Intensitätsverteilung in den Schwingungsspektren stabiler, schwerer Moleküle wird das Franck-Condon-Prinzip also auch weiterhin eine bequeme Näherung bleiben, während bei Schwingungen großer Amplitude, wie der Verfasser[1]) schon vor längerer Zeit bei der Deutung einiger van der Waals-Spektren gezeigt und kürzlich[2]) genauer begründet hat, die Intensitätsverteilung auch qualitativ nur unter Berücksichtigung des von der Elektronenbewegung abhängigen Anteils der Übergangswahrscheinlichkeit verstanden werden kann[3]). Zu einem exakten Vergleich von Theorie und Beobachtung aber muß dieser Anteil in seiner Kernabstandsabhängigkeit auch quantitativ erfaßt werden.

Darmstadt, Physikal. Institut d. Techn. Hochschule, im Februar 1936.

---

[1]) W. Finkelnburg, ZS. f. Phys. **81**, 781, 1933. — [2]) W. Finkelnburg, ebenda **96**, 705, 1935. — [3]) *Zusatz bei der Korrektur.* In einer soeben erschienenen Arbeit beschreibt Preston (Phys. Rev. **49**, 140, 1936) ein nahe der verbotenen Hg-Linie 2270 Å beobachtetes HgA-Kontinuum, dessen Deutung zwanglos aus den unter (1) und (2) zitierten Arbeiten des Verf. folgt. Die von Preston als „collision induced emission" bezeichnete Erscheinung ist also nicht, wie man nach dem Titel glauben könnte, etwas Neues, sondern einfach ein schönes Beispiel für die von uns schon vor mehreren Jahren behandelte Änderung der Elektronen-Übergangswahrscheinlichkeit mit dem Kernabstand.

Autorenregister.

Alfvén, Hannes. Über die Grenze der Ladungsempfindlichkeit beim Röhrenelektrometer. I. S. 24.

— Über die Grenze der Ladungsempfindlichkeit beim Röhrenelektrometer. II. S. 714.

Backovský, J. M. und Dolejšek, V. Über die ultraweichen X-Absorptionskanten aus der Emulsion der photographischen Platten und aus den Sensibilisatoren. S. 42.

Bargmann, V. Zur Theorie des Wasserstoffatoms. Bemerkungen zur gleichnamigen Arbeit von V. Fock. S. 576.

Borne, H. v. dem. Diffuses Licht und Polarisation trüber Medien. S. 73.

Bothe, W. s. Hilgert, R.

Brentano, J. Zur Methodik der quantitativen Messung der Streuung von Röntgenstrahlen an mikrokristallinen Schichten. S. 65.

Bsteh, R. s. Seidl, F.

Bukofzer, Manfred. Präzisionsmessungen an primitiven Musikinstrumenten. S. 643.

Döpel, R. Über die zeitliche Abklingung von Atomkernprozessen. S. 161.

Dolejšek, V. s. Backovský, J. M.

Eichstädt, Bertold. Beugung des Lichtes an dünnen Drähten. S. 301.

Finkelnburg, W. Über die Gültigkeit des Franck-Condon-Prinzips zur Ermittlung der Intensitätsverteilung in Molekülspektren. S. 798.

Flegler, E. und Raether, H. Der elektrische Durchschlag in Gasen nach Untersuchungen mit der Nebelkammer. S. 635.

Funke, Gösta, W. Das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens im photographischen Ultrarot. S. 341.

Gänswein, P. und Mecke, R. Absorptionsuntersuchungen an Kohlenwasserstoffen im nahen Ultraroten. II. Gasförmige Paraffine, Olefine und Acetylene. S. 189.

Gerloff, Gerd. Über die Änderung der Magnetisierung von Nickel und Permalloy sowie von Nickel-Einkristallen bei hohen Feldern. S. 585.

Gerö, L. Über $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma$- (IV. Pos.) Kohleoxydbanden. S. 52.

— s. Schmid, R.

Ghosh, J. Die Fundamentalgleichung der allgemeinen Relativitätstheorie. S. 583.

Gombás, Paul. Zur Theorie der metallischen Bindung. I. S. 729.

Gordadse, G. S. Über das Dreizentrenproblem II. S. 287.

Grundström, B. Über die Bandenspektren der Erdalkalihydride. S. 595.

Hiedemann, E. und Schreuer, E. Zur Theorie der Lichtbeugung an fortschreitenden Ultraschallwellen. S. 363.

Hilgert, R. und Bothe, W. Zur Struktur der kosmischen Ultrastrahlung. S. 353.

Holtz, W. und Kömmnik, J. Untersuchungen über die Abhängigkeit der Brennspannung einer Glimmentladung von der Länge ihrer positiven Säule. S. 252.

Hosemann, Rolf. Die Radioaktivität des Samariums. S. 405.

Hund, F. Über den Zusammenhang zwischen der Symmetrie eines Kristallgitters und den Zuständen seiner Elektronen. S. 119.

Jacyna, Witold. Über Grenzverdünnungszustände. S. 159.

Jaeckel, Barbara und Kopfermann, Hans. Zur Hyperfeinstruktur der Platinisotope. Erste Mitteilung. Die Isotope des Platins und die Lage ihrer Schwerpunkte. S. 492.

Jancke, Hans O. Untersuchungen über Grenzkontinua und Linienintensitäten im Heliumspektrum. S. 169.

Jánossy, Ludwig. Eine neue Zählrohr- und Koinzidenztheorie. S. 369.

Jordan, P. Zur Herleitung der Vertauschungsregeln in der Neutrinotheorie des Lichtes. S. 109.

Kalabuchow, N. und Kurschew, I. Über die Spektralverteilung des Depolarisationsstromes in röntgenisierten K Cl-Kristallen. S. 254.

Kallenbach, W. s. Krüger, F.

Kindler, Heinrich s. Steubing, Walter.

Kömmnik, J. s. Holtz, W.

Kondratjew, V. und Olsson, E. Die induzierte Prädissoziation im Absorptionsspektrum des Schwefels. S. 671.

Kopfermann, Hans s. Jaeckel, Barbara.

Krüger, F. und Kallenbach, W. Lichtelektrische Empfindlichkeit von Palladium-Silberlegierungen, die mit Wasserstoff gesättigt sind. S. 743.

— und Zickermann, Charlotte. Bestimmung der Minimalspannung für Ozonbildung durch Elektronenstoß. S. 428.

—, Hans s. Matossi, Frank.

Kunzl, V. Über die *K*-Serie von Al, Mg und Na. S. 481.

Kurschew, I. s. Kalabuchow, N.

Machalowa, N. s. Sokolow, A.

Matossi, Frank und Krüger, Hans. Das ultrarote Reflexionsspektrum von Silikaten. S. 1.

Mecke, R. Absorptionsuntersuchungen an Kohlenwasserstoffen im nahen Ultraroten. IV. Berechnung von anharmonischen Valenzschwingungen mehratomiger Moleküle. S. 217.

— s. Gänswein, P.

— s. Vierling, Otto.

Mrozowski, S. Über den Isotopenverschiebungseffekt im Bandenspektrum des Quecksilberdeutrids. S. 236.

Neugebauer, Th. Theorie der Refraktionsverminderung von Elektrolytlösungen. S. 677.

Nie, Heinz. Versuche zur Bestimmung von Natur und Reichweite der bei den Hoffmannschen Stößen wirksamen Strahlenpartikel (Stoßstrahlung). S. 453.

— Über Koinzidenzen von Ultrastrahlungs-Stößen. S. 776.

— Über die Entstehung der Ultrastrahlungs-Stöße. S. 787.

Olsson, E. Die sogenannten *A*-Banden des Schwefels. S. 114.

— s. Kondratjew, V.

Petritsch, P. s. Seidl, F.

Prasad, S. P. und Verma, M. N. Über die Dielektrizitätskonstante eines Elektronen enthaltenden Raumes. S. 552.

Präsnik, Leopold. Bestimmung des Temperaturmaximums in der Umgebung einer Querschnittseinschnürung eines in einem inerten Gas geglühten Drahtes. S. 710.

Raether, H. s. Flegler, E.

Rosenthal, Gottfried. Über einen Photoeffekt an dünnen Schichten von Aluminium- und Tantaloxyd. S. 607.

Rummel, Theodor. Über Wachstum und Aufbau elektrolytisch erzeugter Aluminiumoxydschichten. S. 518.

Salow, H. und Steiner, W. Die durch Wechselwirkungskräfte bedingten Absorptionsspektra des Sauerstoffs. 1. Die Absorptionsbanden (O_2-O_2)-Moleküls. S. 137.

Sandström, Arne Eld. Eine Bemerkung über die Abschirmungsdublette der Röntgenspektren. S. 622.

Schmid, R. Zur Deutung der Elektronenstoßversuche an CO und Konsequenzen bezüglich der Bindungsenergiewerte C—C und H—C auf Grund der Annahme: $D(CO) = 6{,}9$ Volt. S. 274.

— Über die Dissoziationsprodukte des CN-Moleküls auf Grund der vorgeschlagenen Dissoziationsenergie CO = 6,9 Volt. S. 562.

— Zur Deutung der Stoßpotentiale von C^+- und C^{++}-Ionen im CO_2-Gas auf Grund der Annahme $D(CO) = 6{,}9$ Volt. S. 626.

Schmid, R. und Gerö, L. Prädissoziation am $A^1\Pi$-Zustand des CO, Dissoziationsenergie des Kohlenoxyds bei 6,9 Volt? S. 281.

Schmidt, Th. s. Schüler, H.

Schreuer, E. s. Hiedemann, E.

Schüler, H. und Schmidt, Th. Das magnetische Moment von $^6_3$Li. S. 285.

— — Das elektrische Quadrupolmoment des $^{209}_{83}$Bi-Kerns. S. 717.

Schulz, H. R. Problematisches zur Frage nach der Bedeutung der inneren Reibung. S. 666.

Seidl, F. Kristallphotoeffekt an verfärbtem Seignettesalz. Nach Versuchen in Gemeinschaft mit P. Petritsch. S. 633.

— Normaler Leitungsstrom und Rückstandserscheinungen von festem, durch γ-Strahlung beeinflußtem Paraffin. Nach Versuchen in Gemeinschaft mit R. Bsteh S. 695.

Sexl, Theodor. Zur Theorie der Streuung und Absorption von Teilchen durch Kerne. I. S. 751.

Sokolow, A. und Machalowa, N. Über die Energieniveaus des Elektrons in einem eindimensionalen Kristallmodell mit Lockerstellen. S. 503.

Steiner, W. s. Salow, H.

Steinhäuser, A. Berichtigung zu der Arbeit: „Die Polarisation der Resonanzstrahlung des Calciums und ihre Beeinflussung durch schwache Magnetfelder". S. 300.

Steubing Walter und Kindler Heinrich. Über den Stark-Effekt am Neon. S. 103.

Tarschisch, L. Quantenstatistische Theorie des Schmelzens. S. 259.

Ungar, Georg. Die statistische Verteilung von absorbierten Lichtquanten über die Körner einer photographischen Schicht. S. 688.

Veletzkaia, O. Die Anwendung der Arkadiewschen Methode der Eliminierung der Hautwirkung zur Untersuchung der dynamischen Magnetisierungskurven. S. 569.

Verma, M. N. s. Prasad, S. P.

Vierling, Otto und Mecke, R. Absorptionsuntersuchungen an Kohlenwasserstoffen im nahen Ultraroten. III. Halogenderivate des Methans, Äthans und Äthylens. S. 204.

Zickermann, Charlotte s. Krüger, F.

Zirkler, Johannes. Weiteres zur anomalen Verteilung des Th C'' zwischen ein- und dreiwertigem Tl-Ion. S. 669.